

Präzisionsmessung von Gitterkonstanten mit einer Kompensationsmethode. II^{*)}

Von H. van Bergen

(Mit 11 Abbildungen)

Inhalt: I. Einführung. — II. Methodik: a) Anwendung auf die verschiedenen Kristallsysteme; b) Wahl der Koinzidenzen; c) Beispiele. — III. Das Kristallmaterial. — IV. Ergebnisse. — V. Fehlerquellen; a) Längenmessung zur Bestimmung des Restwinkels Δq ; b) Temperaturmessung; c) Kristallfehler. — VI. Vergleich mit den Messungen anderer Autoren. — VII. Zusammenfassung. — VIII. Literaturverzeichnis.

I. Einführung

Das hier verwandte Verfahren zur Bestimmung von Gitterkonstanten arbeitet mit einer Kompensation des Beugungswinkels gegen die exakt festgelegten Winkel des Kristallgebäudes und ist von W. Kossel angegeben worden¹⁾. Wir wählen die Wellenlänge λ und zwei kristallographisch gleichwertige oder nahezu gleichwertige Netzebenen N_1 und N_2 so aus, daß die beiden Reflexe I und II (Abb. 1)

eng benachbart auf die photographische Platte treffen^{**)}. Der Beugungswinkel θ und aus ihm dann die Gitterkonstante läßt sich aus dem Netzebenenwinkel ψ_{12} und dem kleinen zu messenden Restwinkel $2\Delta q$ leicht berechnen. Für gleichwertige Netzebenen ergibt sich aus der Abb. 1 die Beziehung

$$(1) \quad 2(90^\circ - \theta) = \psi_{12} - 2\Delta q$$

und für ungleichartige Netzebenen

$$(1') \quad 2\left(90^\circ - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) = \psi_{12} - 2\Delta q.$$

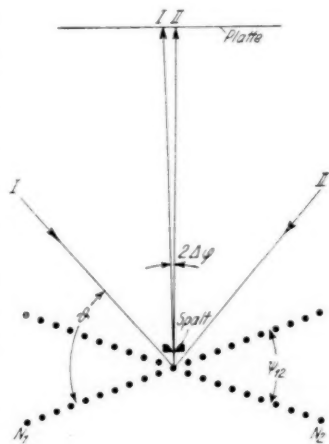


Abb. 1. Strahlengang

^{*)} D 86.

^{**)} Diese enge Annäherung an die Koinzidenz nennen wir weiterhin kurz „Koinzidenz“.

Da der Restwinkel $2\Delta\varphi$ der einzige direkt zu messende Winkel ist und er sich wegen seiner Kleinheit in einfacher Weise recht genau bestimmen läßt, liefert diese Methode Ergebnisse, die in ihrer Genauigkeit denjenigen der Präzisionsröntgenspektrographen nicht nachstehen. In dem ersten Teil dieser Arbeit ^{2,3)} ist das bereits am Beispiel des Kupfereinkristalls gezeigt worden. Dort wurde auch schon auf die geometrische Ähnlichkeit unseres Verfahrens mit der Siegbahnschen „Umlegemethode“ hingewiesen. Der grundsätzliche Unterschied liegt in der Benutzung von Winkeln des Kristallgebäudes gegenüber dem am Teilkreis einzustellenden Winkel.

Das für unser Verfahren entwickelte Spektrometer ist mit seinen apparativen Teilen und den zur Präzisionsmessung notwendigen

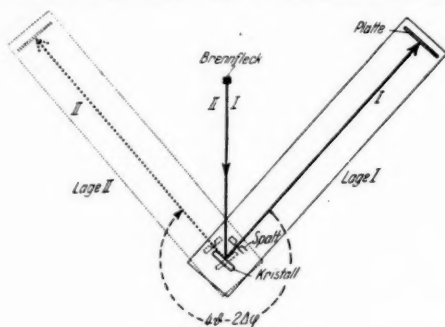


Abb. 2. Aufnahmevorgang

Justierungen in ³⁾ beschrieben worden. Zur besseren Anschaulichkeit ist in Abb. 2 der Vorgang einer Aufnahme schematisch nochmals dargestellt. In der ausgezogenen Lage des starr miteinander verbundenen Systems — Kristall + Spalt + Platte — wird der Reflex I an N_1 aufgenommen. Die gegenseitige Stellung von Brennfleck, Kristall und Platte ist jetzt dieselbe wie beim Strahlengang I der Abb. 1. Aus technischen Gründen schwenkt man nun aber nicht die Quelle — das Röntgenrohr — sondern Kristall und Platte. So wird die punktiert gezeichnete Stellung II von Abb. 2 erreicht, in der wiederum die gegenseitige Lage der mitwirkenden Teile dem Strahlengang II von Abb. 1 entspricht. Dann trifft die von der Antikathode des Röntgenrohres ausgehende Strahlung nacheinander in die Bragg'schen Richtungen der beiden Netzebenen und kann reflektiert werden. Man erhält dann für eine vollständige Aufnahme bei K_α -Strahlung zwei K-Dubletts auf der Platte, deren Photometerkurven die Abb. 4 bis 8 zeigen.

Es lag nun nahe, einmal genaue Werte der Gitterkonstanten von einigen wichtigen Metallen zu liefern, zum andern die beiden klassischen Spektrometerkristalle Steinsalz und Kalkspat zu untersuchen, besonders da in letzter Zeit die Präzisionsmessungen von Straumanis und Mitarbeitern⁴⁾ auf der Grundlage der Pulver- und Drehdiagramme Abweichungen von den bisherigen Werten ihrer Gitterkonstanten ergaben. Es wurden die Gitterkonstanten folgender Kristalle gemessen: Kalkspat, Steinsalz, Aluminium, Eisen. Die Ergebnisse wurden mit denen anderer Autoren kritisch verglichen.

II. Methodik

a) Anwendung auf die verschiedenen Kristallsysteme

Bisher war unser Verfahren angewandt worden auf das kubische System, in dem nur eine Größe, nämlich die Länge der Würfelkante a_w zu bestimmen war. Für kristallographisch gleichwertige Netzebenen erhält man nach Kombination der Gl. (1) mit der Bragg'schen Gleichung

$$(2) \quad \sin \vartheta = \frac{\lambda}{d_{hkl}}$$

für a_w den Ausdruck:

$$a_w = \frac{\lambda (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \sqrt{2}}{\cos \Delta \varphi \sqrt{h_1(h_1 + h_2) + k_1(k_1 + k_2) + l_1(l_1 + l_2)} + \sin \Delta \varphi \sqrt{h_1(h_1 - h_2) + k_1(k_1 - k_2) + l_1(l_1 - l_2)}};$$

$$N_1: h_1 k_1 l_1; \quad N_2: h_2 k_2 l_2.$$

Der Abstand der benutzten Netzebenen ist durch a_w und die Miller'schen Indizes gegeben und der Netzebenenwinkel ergibt sich allein aus den Indizes von N_1 und N_2 . Mithin liefert jede beliebige Koinzidenz eine Gleichung, in der nach Messung des Restwinkels $\Delta \varphi$ die Würfelkante a_w als einzige Unbekannte auftritt. Nunmehr möge — schon mit Rücksicht auf den Kalkspat — eine Verallgemeinerung vorgenommen werden.

Im hexagonalen System (mit dem Spezialfall des rhomboedrischen) und im tetragonalen sind bereits zwei Größen, nämlich die Haupt- und Nebenachse c und a zu messen. Wie leicht einzusehen, erhält man a direkt aus Reflexen an Ebenen der Prismenzone, die von der Größe der c -Achse unabhängig sind. Die Rechnung verläuft analog derjenigen beim kubischen System und man erhält aus dieser ersten Koinzidenz eine Gleichung für a , in der a allein als Unbekannte vorkommt.

Nachdem dann a bestimmt ist, kann aus zwei Reflexen an Pyramidenflächen auch die Hauptachse c ermittelt werden*). Der Netzebenenabstand der Pyramidenflächen wie auch der Netzebenenwinkel ψ_{12} hängen sowohl von c wie auch von a ab. Man hat nun ein für die c -Bestimmung „empfindliches“ Netzebenenpaar auszuwählen.

Der Netzebenenabstand ist

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) \frac{l^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{mit } l \neq 0 \text{ (hexag. Syst.)}$$

Überwiegt nun in dem Radikanden $\frac{l^2}{c^2}$ gegenüber $\frac{4}{3} \frac{(h^2 + k^2 + hk)}{a^2}$, so bewirkt eine Änderung von c in d_{hkl} mehr als die gleiche Änderung von a . Da c und a von gleicher Größenordnung sind, kommt das praktisch darauf hinaus, daß je größer l^2 gegenüber $h^2 + k^2 + hk$ wird, a um so weniger in d_{hkl} mitspielt. Geometrisch ausgedrückt heißt das: Je weniger die Normale der Pyramidenfläche gegen die c -Achse geneigt ist, um so weniger nimmt a an der Festlegung des d_{hkl} teil. Der Grenzfall — Normale parallel c — ergibt einfach die Basisebene, deren d_{hkl} allein von c bestimmt wird. Man wird also zwei Pyramidenflächen wählen, die der Basis möglichst nahe liegen.

Betrachten wir unter dieser Bedingung den Einfluß von c auf den meßtechnisch interessierenden Winkel ψ_{12} zwischen den beiden Flächen N_1 und N_2 . Wir erhalten für $\cos \psi_{12}$ den Ausdruck:

$$(3) \quad \cos \psi_{12} = \frac{1 + \operatorname{tg} \alpha_1 \operatorname{tg} \alpha_2 \cos \gamma}{(1 + \operatorname{tg}^2 \alpha_1)(1 + \operatorname{tg}^2 \alpha_2)}.$$

Hierin sind — vgl. Abb. 3 — α_1 und α_2 die Neigungen der Flächennormalen n_1 und n_2 gegen die c -Richtung und γ ihr Azimut. Für sie gilt (hexagonales System):

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{c}{a} \cdot \frac{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}}{l}.$$

Je kleiner also der Faktor von c/a — geometrisch je kleiner die Neigung der Normalen gegen c — wird, um so unempfindlicher wird $\operatorname{tg} \alpha$, bezogen auf den absoluten Betrag, gegen eine bestimmte Änderung von c . Infolgedessen wird nach Gleichung (3) auch der Winkel ψ_{12} , gleichgültig welchen Wert $\cos \gamma$ annimmt, gegen c unempfindlicher.

In der Tat ist im Gegensatz zum Netzebenenabstand d_{hkl} für den Netzebenenwinkel ψ_{12} eine Unempfindlichkeit gegen c erwünscht, wie es die folgende Überlegung zeigen wird. Wir lassen c wachsen —

*) Vgl. die schematische Erläuterung bei W. Kossel ⁶⁾, S. 324, Abb. 23.

a halten wir in Gedanken fest —, dann wächst $\operatorname{tg} \alpha$ mit und, welche Lage n_1 und n_2 gegeneinander auch haben mögen, ebenfalls der Winkel ψ_{12} . Mithin würden, wenn ϑ konstant bliebe, die beiden reflektierten Strahlen I und II der Abb. 1 weiter auseinander rücken, der Restwinkel $\Delta \varphi$ wird größer werden. Tatsächlich bleibt aber ϑ nicht konstant. Mit einem Wachstum von c ist ja, wie oben betrachtet, auch ein Wachstum von d_{hkl} verbunden, wodurch die Kegelöffnung ($90^\circ - \vartheta$) zunehmen und $\Delta \varphi$ demnach kleiner werden wird. Danach erscheint der Fall möglich, daß die beiden Einflüsse gerade entgegengesetzt gleich sind. Bei Änderung von c bliebe dann $\Delta \varphi$ konstant, so daß von einer c -Bestimmung mittels des Restwinkels nicht mehr die Rede sein könnte. Die Durchrechnung führt zu verwinkelten Ausdrücken, die hier nicht wiedergegeben werden sollen. Sie zeigte für Kalkspat, daß bei den gebräuchlichen Wellenlängen und den für unsere Methode charakteristischen großen Reflexionswinkeln dieser Fall überhaupt nicht auftreten kann*). Allgemein hat die Winkelempfindlichkeit der Pyramidenflächen gegen Änderungen von c bei dem Neigungswinkel $\alpha = 45^\circ$ ihr Maximum.

An Kalkspat wurden zwei gleichwertige Flächen benutzt, die über der Basis ein Dach bildeten mit einem Neigungswinkel $\alpha \sim 21^\circ$. Der Winkel γ (vgl. Abb. 3) war in diesem Fall 180° und ψ_{12} einfach die Summe der beiden Normalenneigungen: $\psi_{12} = \alpha_1 + \alpha_2 = 2\alpha$. Man könnte nun noch an eine Lage der Flächen denken mit $\gamma = 0^\circ$, dann ist $\psi_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$. Diese Lage wird aber weniger günstig sein, weil dann α_1 größer als ψ_{12} sein muß und man damit wieder zu großen Neigungswinkeln kommt, die man gerade vermeiden wollte.

Der Idealfall einer Koinzidenz würde also durch zwei Flächen dargestellt sein, deren Normalen der c -Richtung beliebig nahe kommen. Aus apparativen und auch physikalischen Gründen wird man diesen theoretisch für eine Messung günstigsten Fall aber nicht verwirklichen können, weil für ihn der Winkel ψ_{12} nahezu 0° und der Reflexionswinkel ϑ nahezu 90° werden müssen. Für $\vartheta \rightarrow 90^\circ$ wird sich nur

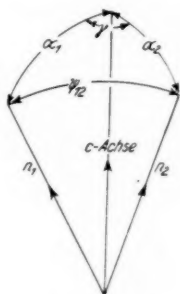


Abb. 3. Lage der Pyramidenflächen

*) Dieses Gegeneinanderarbeiten der beiden Einflüsse spielt bei der Temperaturkorrektur eine ähnliche Rolle. Die Ausdehnungskoeffizienten sind für Haupt- und Nebenachse verschieden. Im Kristall verändern sich dadurch mit der Temperatur neben dem Abstand der Netzebenen auch ihre Winkel, was bei Messungen nach unserem Verfahren in den Korrekturen zu berücksichtigen ist.

schwer eine Spektrallinie passender Wellenlänge finden lassen und für $\psi_{12} \rightarrow 0^\circ$ treten technische Schwierigkeiten auf (mit der hier verwendeten Apparatur konnten Koinzidenzen mit einem Winkel ψ_{12} von 30° gerade noch aufgenommen werden).

Abschließend können wir sagen, daß eine Koinzidenz für eine c -Bestimmung dann geeignet sein wird, wenn die beiden zugehörigen Netzebenennormalen von der Richtung der c -Achse um nicht mehr als 30° abweichen. Wir erhalten aus dieser für c „empfindlichen“ Koinzidenz eine Gleichung für die zweite Unbekannte c (vgl. S. 561) und haben damit die Aufgabe der Achsenbestimmungen gelöst.

Obwohl wir hier keinen Fall praktisch behandeln, der einem Kristallsystem noch niedrigerer Symmetrie angehört, seien die dabei für die Rechnung notwendigen Überlegungen kurz angegeben.

Das rhombische System enthält drei Größen: a , b und c . Hier ist es nicht mehr möglich, wie im hexagonalen System bei der a -Bestimmung schon aus einer Koinzidenz allein direkt die Größe einer Achse zu bestimmen und dadurch die zwei Gleichungen (Koinzidenzen) mit zwei Unbekannten in zwei Gleichungen mit je einer Unbekannten umzuwandeln. Man kann hier nur das System der drei Gleichungen (Koinzidenzen) mit drei Unbekannten auf ein System von zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten zurückführen.

Für den Netzebenenabstand lautet hier der Ausdruck

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}.$$

Nimmt man zwei Netzebenen, für die ein Millerscher Index z. B. $l = 0$ ist, dann hängen d_{hkl} und ψ_{12} nur noch von a und b ab, und wir haben damit die Zahl der Unbekannten auf zwei reduziert. Mathematisch entspricht diesem Fall die c -Bestimmung im hexagonalen System, mit dem Unterschied, daß wir hier noch keine der beiden Achsen kennen. Die Auswahl der Koinzidenzen wird nun nach denselben Bedingungen erfolgen müssen, wie sie für die c -Bestimmung im hexagonalen System entwickelt wurden. Zur Messung von a wird man eine Koinzidenz benutzen, die für a „empfindlich“ ist, d. h. für die die Normalen n_1 und n_2 wenig gegen die a -Achse geneigt und, da wir $l = 0$ setzen wollen, senkrecht zur c -Achse sind. Entsprechend werden wir eine Koinzidenz „empfindlich“ für b suchen. Diese beiden Koinzidenzen liefern zwei Gleichungen, die beide a und b enthalten. Ihre Auflösung ergibt dann die a - und die b -Achse, wobei a , durch die erste Gleichung ohne Kenntnis von b schon ungefähr festgelegt, durch die zweite Gleichung eine Korrektur erfährt und umgekehrt dasselbe für b . Durch mehrmals wiederholte Schritte dieser Art wird man die zu fordernde Genauigkeit der Rechnung erreichen. Eine dritte Koinzidenz „empfindlich“ für c ergibt eine dritte Gleichung, in der nur noch c unbekannt ist, da a und b schon gemessen sind.

Bei Systemen mit noch niedrigerer Symmetrie läßt sich das Verfahren grundsätzlich auch anwenden. Wegen der größeren Zahl der Unbekannten und ihrer stärkeren Verkopplung in den Gleichungen wird die Rechnung komplizierter werden, denn sowohl der Netzebenenwinkel wie auch der Netzebenenabstand hängen dann von mehreren Größen ab. Man wird daher praktisch auch noch andere Methoden, z. B. optische Kristallwinkelbestimmungen, mit verwenden, um erst einmal die Zahl der Unbekannten zu verringern.

Naturgemäß bringt für diese niedriger symmetrischen Systeme die Erhöhung der Zahl der Unbekannten auch für andere zur Präzisionsbestimmung geeignete Methoden — die Spektrometernmethode von Bragg oder die Debye-Scherrer-Methode in dem Verfahren von Straumanis — längere Rechnung mit sich. Im monoklinen und erst recht im triklinen System wird man von Fall zu Fall — je nach den Eigenschaften des Kristallmaterials — zu entscheiden haben, welche Methode oder welche Methoden miteinander kombiniert sich als günstig für Präzisionsmessungen erweisen.

b) Wahl der Koinzidenz

Es ist in der Geometrie des Verfahrens begründet, daß die Glanzwinkel der einfallenden Strahlen *I* und *II* aus Abb. 1 mindestens 45° betragen müssen, damit diese beiden Strahlen außerhalb des Materials verlaufen können. Sie bilden dann gerade einen Winkel von 180° und können bei streifendem Einfall in die Kristalloberfläche gerade noch reflektiert werden (vgl. Abb. 4). Es können also nur höher indizierte Reflexe beobachtet werden. Je steiler die Reflexion ist, um so empfindlicher ist sie gegen Änderungen des Netzebenenabstandes. Daher werden zur Messung möglichst steile Reflexionen benutzt, was große Dispersion und hohe Empfindlichkeit bedeutet. Außerdem ist mit Rücksicht auf gleiche Intensität und gleiche Brechungskorrektur noch darauf zu achten, daß die beiden reflektierten Strahlen senkrecht zu der vorhandenen Kristalloberfläche verlaufen, um einen symmetrischen Strahlengang zu erhalten. Ist das nicht der Fall, wird man eine passende Fläche anschleifen müssen.

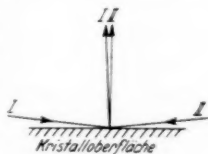


Abb. 4. Lage der Oberfläche

Wenn man sich wegen der guten Übersichtlichkeit der Rechnung und der Fehlerabschätzung auf Koinzidenzen mit gleichwertigen Netzebenen beschränkt, kann es bei kleinen Gitterkonstanten vorkommen, daß auch bei Auswahl unter den verschiedenen meist benutzten, intensiv erregbaren Wellenlängen eine genügend enge Annäherung an die Koinzidenz nicht auftritt, weil bei kleinen Gitterkonstanten nur eine geringe Zahl von Reflexen möglich ist*). Dann würde die Präzision unseres Verfahrens sinken, weil die größeren, auf der Platte auszumessenden Abstände größere Fehler bewirken. Für diesen Fall wird man eine „unsymmetrische“ Koinzidenz an annähernd gleichwertigen Netzebenen mit nahezu gleichen Reflexionswinkeln benutzen, für die die Rechnung zwar nicht ganz so übersichtlich, deren Meßgenauigkeit aber nicht beeinträchtigt ist. Dann stehen nämlich mannigfaltige

*) Vgl. die Ausführungen bei W. Kossel²⁾, S. 522, und ⁶⁾, S. 310.

neue Kombinationen zur Verfügung, unter denen sehr wahrscheinlich eine genügend nahe Koinzidenz sein wird.

Die Zahl der Möglichkeiten ist im allgemeinen groß. Wenn man z. B. an Metallkristallen, die vielfach innerhalb von Blechen oder Stäben vorliegen und beliebig orientiert sind, Untersuchungen durchführen will, wird es meist nicht notwendig sein, besonders orientierte Flächen anzuschleifen, da es unter den vielen möglichen Koinzidenzen eine gibt, die zu der vorhandenen Lage der Oberfläche paßt. Dies traf für die beiden hier untersuchten Metalle Al und Fe zu.

Bei Präzisionsmessungen kennt man in den meisten Fällen die Gitterkonstanten aus bereits vorhandenen, aber ungenaueren Bestimmungen. Um die benötigten Koinzidenzen für einen Kristall zu finden, kann man nun drei verschiedene Wege einschlagen. Erstens: Man berechnet für die zu benutzende Wellenlänge die Reflexionswinkel an den in Frage kommenden Netzebenen und die Netzebenenwinkel angenähert und findet, welche Reflexionskegel sich genügend nahe kommen. Zweitens: Man zeichnet Schnitte durch den Impulsraum (Raum des reziproken Gitters) mit Hilfsebenen und der zur Wellenlänge gehörenden Hilfskugel und sieht nach, welche Reflexionsrichtungen einander nahe kommen*). Drittens: Man setzt den Kristall auf das Spektrometer, probiert einfach bei Beobachtung auf dem Leuchtschirm, ob man zwei Reflexe mit den aus Abb. 1 ersichtlichen Einstrahlungsrichtungen nahe beieinander findet, und indiziert sie anschließend.

Für jeden der untersuchten Kristalle sind nun in Tab. 1 die Daten der zur Messung ausgenutzten Koinzidenzen zusammengestellt. Die Restwinkel enthält Spalte 5. Man erkennt, wie durch passende Wahl von Netzebene und Wellenlänge nur ein nach einzelnen Graden oder Minuten zählender Winkel $\Delta\varphi$ zur Messung übrigbleibt. Die

Tabelle 1

| Kristall | N_1/N_2 | ψ_{12} | Strahlung | $\Delta\varphi$ |
|-----------------------------|-------------|-----------------------------|---------------|-----------------|
| Kalkspat { a -Achse . . . | 820/2100**) | $60^\circ 00' 00,0''$ | Ni K_α | $1^\circ 30'$ |
| c-Achse . . . | 229/229 | $2 \text{ arc tg } 4 c/9 a$ | Ni K_α | $0^\circ 07'$ |
| Steinsalz a_w | 311/311 | $50^\circ 28' 43,7''$ | Cu K_α | $0^\circ 11'$ |
| Aluminium a_w | 024/240 | $66^\circ 25' 18,4''$ | Cu K_α | $1^\circ 30'$ |
| Eisen a_w | 444/543 | $60^\circ 39' 58,1''$ | Mo K_α | $0^\circ 20'$ |

*) Vgl. die nähere Ausführung des Zeichenverfahrens bei W. Kossel⁵⁾ und die Überlegungen zum Impulsraum⁶⁾.

**) Die Indizierung bezieht sich auf die im Spaltungsrhomboeder enthaltene hexagonale Zelle.

bisherige Erfahrung hat gezeigt, daß auch bei den größeren Restwinkeln ($\Delta\varphi = 1^\circ 30'$) die Präzision des Verfahrens erhalten bleibt. Es wird sich aber nicht empfehlen, Koinzidenzen mit $\Delta\varphi > 3^\circ$ zu benutzen, da dann die auszumessenden Strecken zu groß werden und das Prinzip, nur kleine Winkel zu messen, immer weniger eingehalten wird.

c) Beispiele

An zwei Kristallen, an Kalkspat für das hexagonale System und an Eisen für eine unsymmetrische Koinzidenz im kubischen System, möge die Rechnung durchgeführt werden.

Beispiel 1 (Kalkspat). Aus Abb. 1 liest man ab

$$(1) \quad 90^\circ - \vartheta = \frac{\psi_{12}}{2} - \Delta\varphi.$$

Dazu das Braggsche Gesetz

$$(2) \quad d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta}.$$

Für das hexagonale System ist

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{(h^2 + k^2 + hk)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}.$$

Zur a -Bestimmung waren Prismenflächen maßgebend, es ist also $l = 0$, d_{hkl} hängt nur von a ab. Der Winkel ψ_{12} der beiden Netzebenen N_1 und N_2 ergibt sich hier allein aus der Indizierung, für Kalkspat war er

$$\psi_{12} = 60^\circ 0' 0''$$

Der Winkel $\Delta\varphi$ wird gemessen, damit ist nach Gl. (1) ϑ bestimmt. Durch Einsetzen der Zahlenwerte von ϑ und der bekannten Wellenlänge λ in Gl. (2) erhält man d_{hkl} und daraus wieder a .

Zur c -Bestimmung waren Pyramidenflächen maßgebend, also $l \neq 0$, d_{hkl} hängt von a und b ab. Der Winkel ψ_{12} ist hier nicht nur von den Indizes der N_1 und N_2 , sondern auch noch vom Achsenverhältnis c/a abhängig. Für Kalkspat war für die angeführten Flächen

$$\operatorname{tg} \frac{\psi_{12}}{2} = \frac{4c}{9a}.$$

Durch Kombination von Gl. (1) und Gl. (2) kann man ϑ eliminieren. Nach Einsetzen der Indizes löst man nach c auf und erhält

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{9\lambda} \left[\cos \Delta\varphi + \sqrt{\cos \Delta\varphi + \frac{8\lambda}{a} \sin \Delta\varphi - \left(\frac{4\lambda}{a}\right)^2} \right].$$

Da a bereits bekannt, läßt sich c berechnen.

Beispiel 2 (Eisen). Im Fall der unsymmetrischen Koinzidenz nimmt Gl. (1) die Form

$$(1') \quad 90^\circ - \frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2} = \frac{\varphi_{12}}{2} - \Delta\varphi$$

an, mit

$$\frac{\sin \vartheta_1}{\sin \vartheta_2} = \frac{d_{h_2 k_2 l_2}}{d_{h_1 k_1 l_1}}.$$

Aus dem bisher nach anderen Messungen bekannten Wert für die Gitterkonstante werden für die beiden d_{hkl} die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 berechnet. Durch Variation der Gitterkonstanten erhält man die Abhängigkeit des $\Delta\varphi$ von ihr. Diese Abhängigkeit wird graphisch dargestellt und man kann durch Interpolation mit den gemessenen

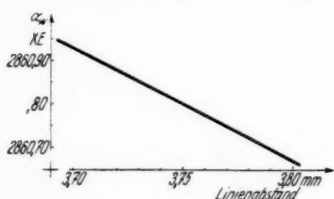


Abb. 5. Interpolationskurve für Eisen

Werten von $\Delta\varphi$ die neu bestimmten Gitterkonstanten der Kurve entnehmen. Abb. 5 zeigt diese Kurve für Eisen, als Abszisse ist nicht $\Delta\varphi$, sondern der direkt gemessene Linienabstand aufgetragen, der erst nach Division durch den Abstand Spalt-Platte (317,09 mm) den Restwinkel ergibt. Ebenso wie für Eisen wurden auch für die anderen untersuchten Kristalle solche Interpolationskurven berechnet. Wegen des sehr kleinen Bereichs von 0,5—1 XE sind die Kurven fast gerade Linien. Die Auswertung der Meßergebnisse kann daher genau und einfach erfolgen.

III. Das Kristallmaterial

Kalkspat: Das verwendete Exemplar war Islandspat, von der Fa. Dr. F. Krantz, Bonn, bezogen. Er war optisch klar und hatte gut plane Spaltflächen. Eine Analyse von ihm liegt nicht vor und erscheint auch nicht notwendig; denn Islandspat, der ja als Gitternormale besonders sorgfältig daraufhin durchgeprüft worden ist, gibt nach den verschiedenen spektroskopischen Messungen*) an verschiedenen Exemplaren immer wieder die gleiche Gitterkonstante innerhalb der Fehlergrenzen, was auf eine sehr konstante Zusammensetzung schließen läßt.

Aus dem Kristall wurde ein Zylinder herausgeschnitten, dessen Achse der c -Achse parallel war. So hatte man an seinem Mantel alle Prismenflächen zur a -Bestimmung verfügbar. Senkrecht zur c -Achse wurde ebenfalls eine Fläche angeschliffen, was zur c -Bestimmung not-

*) Vgl. die Zusammenstellung auf S. 569.

wendig war. Die Zerstörungen des Gitters durch das Schleifen wurden durch 1 mm tiefes Abätzen beseitigt.

Steinsalz: Das Material waren künstliche Steinsalzkristalle, die Herr Dipl.-Ing. Morgenstern⁷⁾ im hiesigen Institut aus der Schmelze gezogen hatte. Sie zeigten sehr gute Spaltflächen und wiesen nicht die ausgeprägte Mosaikstruktur auf, die natürlichen Kristallen eigen ist. Nach dem Tempern ergab eine optische Untersuchung, daß sie frei von Eigenspannungen waren*). Das Ausgangsmaterial hatte an Verunreinigungen 0,02%, darunter höchstens

| | | |
|-----------------|-----|---------|
| NO ₃ | . . | 0,003 % |
| SO ₄ | . . | 0,002 % |
| Ca | . . | 0,004 % |
| K | . . | 0,008 % |
| unlöslich | . | 0,005 % |

(nach Angabe der Lieferfirma E. Merck, Darmstadt).

Wahrscheinlich ist ihre Menge in den einzelnen Kristallkörnern noch geringer, da sie sich beim Umschmelzen in den Korngrenzen anreichern. Ein Anschleifen war nicht erforderlich, da die benutzte Koinzidenz senkrecht zur Spaltfläche lag.

Aluminium: Die Kristalle hatte Herr Dipl.-Ing. Hoh durch Rekristallisation nach kritischer Reckung ebenfalls im hiesigen Institut hergestellt. Sie wurden an einem Flachstab herausgeschnitten. Die beiden unbeschädigten Flächen zeigten fast in ihrer ganzen Ausdehnung ein einwandfreies Gitter. Die Reinheit des Ausgangsmaterials war 99,99% (nach Angabe der Lieferfirma Vereinigte Leichtmetallwerke, Hannover). Das Anschleifen von Flächen war nicht erforderlich.

Eisen: Die Kristalle hatte ebenfalls Herr Hoh durch Rekristallisation nach kritischer Reckung im Vakuumofen gewonnen. Ihr Gitter war auch einwandfrei. Das Ausgangsmaterial war Carboneisen mit 99,96% Fe (nach Angabe der Lieferfirma Heraeus-Vakuumschmelze, Hanau). Das Anschleifen von Flächen war nicht erforderlich.

IV. Ergebnisse

Die Auswertung sämtlicher Aufnahmen erfolgte durch Photometrieren und anschließendes Ausmessen der Photometerkurven. Wie bereits in ³⁾ S. 749 betont, war dadurch eine sehr gute Festlegung des Linienschwerpunktes möglich. Das Übersetzungsverhältnis des Photometers wurde durch auf tausendstel Millimeter bekannte Maßmarken, deren Abstand ungefähr dem Linienabstand gleich war, kontrolliert,

*) Herrn Dr.-Ing. König vom hiesigen Theoretisch-Physikalischen Institut verdanke ich diese Untersuchung.

indem nach Photometrierung einer Röntgenaufnahme die Photometerkurve der Meßmarken auf dieselbe Platte mit aufgenommen wurde.

Im Gegensatz zu den Erfahrungen am Kupfereinkristall³⁾ wiesen die hier untersuchten Metalkristalle Al und Fe über größere Bereiche bis zu mehreren Millimetern Ausdehnung ein ungestörtes Gitter auf.

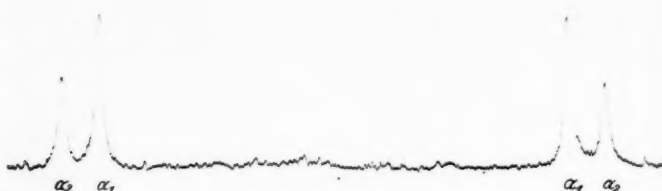


Abb. 6. Kalkspat a -Achse, Übersetzung 1:6,002 $\text{Ni } K_\alpha$

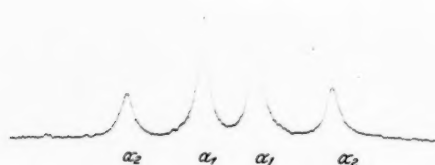


Abb. 7. Kalkspat c -Achse, Übersetzung 1:9,003 $\text{Ni } K_\alpha$

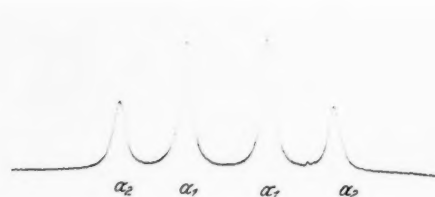


Abb. 8. Steinsalz a -Achse, Übersetzung 1:9,003 $\text{Cu } K_\alpha$

Die bei Cu öfter auftretenden starken Verzerrungen der Reflexe konnten hier nicht beobachtet werden. Dagegen kamen ab und zu schwache Linienspaltungen vor, die auf eine im reflektierenden Gitterbereich liegende Korngrenze zwischen fast gleich gelagerten Kriställchen schließen lassen. Auf diese Aufspaltungen wurde besonders geachtet, um mit solchen Fehlern behaftete Aufnahmen sogleich als

unbrauchbar ausmerzen zu können. Die Abb. 6—10 zeigen für jeden Kristall je eine Photometerkurve.

Umstehend sind die Werte der gemessenen, auf 20° C reduzierten Gitterkonstanten in XE aufgeführt. Die Nummern kennzeichnen die Aufnahmen, von denen jede einer anderen Kristallstelle entstammt.



Abb. 9. Aluminium a_w , Übersetzung 1:6,002 Cu K_α



Abb. 10. Eisen a_w , Übersetzung 1:9,003 Mo K_α

Zusammengefaßt:

| | | | |
|-----------|-------|----------------------|----|
| Kalkspat | a | $= 9959,93 \pm 0,05$ | XE |
| | c | $= 8513,06 \pm 0,06$ | „ |
| Steinsalz | a_w | $= 5628,69 \pm 0,06$ | „ |
| Aluminium | a_w | $= 4040,91 \pm 0,06$ | „ |
| Eisen | a_w | $= 2860,75 \pm 0,02$ | „ |

Für Kalkspat erhält man aus den Werten von a und c den Netzebenenabstand der Spaltfläche zu

$$d_{\text{Spaltfl.}} = 3029,45 \pm 0,02 \text{ XE bei } 18^\circ \text{ C.}$$

Für die Wellenlängen wurden die Siegbahnschen Werte genommen:

| | | |
|-------------------|----------|----|
| Ni K_{α_1} | 1654,50 | XE |
| Cu K_{α_1} | 1537,395 | „ |
| Mo K_{α_1} | 707,831 | „ |

Korrekturen: Die Temperatur, bei der die Aufnahmen gemacht wurden, lag um 20° C. Es wurden deshalb alle Werte auf diese Tem-

| Kalkspat | | | | Steinsalz | |
|--------------|----------------------|-----|----------------------|-----------|----------------------|
| Nr. | a | Nr. | c | Nr. | a_w |
| 181 | 9959,883 | 111 | 8513,002 | 11 | 5628,632 |
| 183 | 843 | 112 | 2,929 | 21 | 630 |
| 184 | 795 | 113 | 2,965 | 22 | 574 |
| 191 | 769 | 114 | 2,941 | 24 | 626 |
| 192 | 819 | 115 | 2,928 | 31 | 754 |
| 193 | 926 | 116 | 2,996 | 32 | 626 |
| 195 | 814 | 117 | 2,994 | 33 | 708 |
| 196 | 834 | 118 | 2,911 | 41 | 666 |
| 197 | 828 | 121 | 3,105 | 42 | 788 |
| 201 | 815 | 122 | 3,053 | 43 | 762 |
| | | | | 51 | 700 |
| | | | | 61 | 648 |
| | | | | 62 | 628 |
| | | | | 71 | 600 |
| | | | | 72 | 536 |
| | | | | 81 | 576 |
| | | | | 91 | 658 |
| Mittel | 9959,833 \pm 0,045 | | 8512,982 \pm 0,061 | | 5628,648 \pm 0,064 |
| Brech.-Korr. | + 0,099 | | + 0,073 | | + 0,038 |
| | 9959,93 \pm 0,05 | | 8513,06 \pm 0,06 | | 5628,69 \pm 0,06 |

| Aluminium | | Eisen | |
|--------------|----------------------|-------|----------------------|
| Nr. | a_w | Nr. | a_w |
| 71 | 4040,811 | 191 | 2860,738 |
| 72 | 781 | 192 | 65 |
| 73 | 801 | 201 | 36 |
| 91 | 957 | 202 | 20 |
| 92 | 957 | 203 | 13 |
| 93 | 974 | 221 | 21 |
| 102 | 891 | 261 | 32 |
| 103 | 894 | 262 | 58 |
| 104 | 789 | 271 | 39 |
| 111 | 871 | 272 | 64 |
| 112 | 916 | 281 | 47 |
| 121 | 907 | | |
| 122 | 952 | | |
| 131 | 861 | | |
| 132 | 841 | | |
| Mittel | 4040,880 \pm 0,064 | | 2860,739 \pm 0,018 |
| Brech.-Korr. | + 0,033 | | + 0,010 |
| | 4040,91 \pm 0,06 | | 2860,75 \pm 0,02 |

peratur reduziert. Die Temperatur des Kristalls hielt ein kleiner Thermostat während der Aufnahmen konstant, der von Wasser gleichbleibender Temperatur aus einem großen, gut wärmeisolierten Behälter durchflossen wurde. Am Kristall selbst befand sich ein Thermo-

element, das die Temperatur auf $0,01^{\circ}\text{C}$ genau anzeigte. Die Schwankungen während einer Aufnahme gingen nicht über $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ hinaus.

Tabelle 2

| Kristall | | Ausdehn.-Koeff. | $\delta \cdot 10^6$ |
|---------------------|-------------------------------|-----------------|---------------------|
| Kalkspat | \parallel c-Achse | + 0,0262 | 10,1 |
| | \perp c-Achse | - 0,0054 | |
| Steinsalz | | + 0,0404 | 6,6 |
| Aluminium | | + 0,0238 | 8,4 |
| Eisen | | + 0,0411 | 3,4 |

Die Reduktion der Wellenlänge auf das Vakuum erfolgte nach der in ³⁾ S. 747 angegebenen Beziehung. Tab. 2 enthält die benutzten Werte der Ausdehnungskoeffizienten und die Werte für $1 - n = \delta$ (n : Brechungsindex).

V. Fehlerquellen

In der früheren Veröffentlichung³⁾ S. 748 ist bereits eine Diskussion der Fehler durchgeführt. Dort sind die Fehler, die eine systematisch einseitige Verschiebung der Resultate hervorrufen können, nicht von denen, die eine statistische Streuung bewirken, getrennt aufgeführt, sondern sie sind mit ihnen vereinigt als Gesamtunsicherheit gegeben. Da inzwischen die von Siegbahns und unseren Ergebnissen zum Teil abweichenden Daten von Straumanis (vgl. S. 569) bekanntgegeben worden sind, gehen wir hier auf die Fehlerquellen, die systematische Abweichungen zur Folge haben können, besonders ein.

a) Längenmessung zur Bestimmung des Δq

Die Entfernung der in Glasplatten eingeritzten Eichmarken, die zur Messung des Linienabstandes dienten, wurde mit der Teilung eines Objektivaßstabes verglichen, der 3,1000 mm lang war und laut Zeugnis der PTR. Fehler kleiner als 0,0003 mm hatte. Durch mehrmaliges Aneinanderlegen dieses Maßstabes wurden auch größere Entfernungen bis zu 15 mm auf $\pm 0,0015$ mm ausgemessen. Der hier auftretende systematische Fehler kann nicht größer als $\pm 0,002$ mm werden.

Die Messung des Abstandes Spalt-Platte (rund 300 mm) geschah mit einer Teilmaschine, die ebenfalls an die Normale angeschlossen war. Der systematische Fehler kann nicht größer als $\pm 0,02$ mm werden.

Für die Winkelmessung folgt mithin, in Bogensekunden ausgedrückt, eine mögliche systematische Abweichung von

$$\Delta \vartheta = \pm 1''.$$

b) Temperaturmessung

Ein in $1/10^{\circ}\text{C}$ geteiltes Thermometer, das mit einem von der PTR. geprüften Thermometer verglichen worden war, gab die Temperatur der einen Lötstelle des Thermoelements an, die bei Zimmertemperatur konstant gehalten wurde. Die andere Lötstelle war am ebenfalls auf Zimmertemperatur befindlichen Kristall befestigt, so daß nur eine kleine Differenz mit dem Thermoelement gemessen wurde. Der systematische Fehler übersteigt nicht $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. In seiner Auswirkung auf die Gitterkonstante macht er etwa $1/5$ des Fehlers unter a) aus.

c) Kristallfehler

Die verschiedenen, die Größe der Gitterkonstanten verändernden Verunreinigungen müßte man hier als systematische Fehlerquellen ansehen. Sie sind durch die Verwendung reinsten Materials möglichst herabgedrückt und ihre Angabe ist durch die Reinheitsangaben als ersetzt anzusehen. Örtliche Störungen des Gitters verursachen nur eine statistische Streuung der Ergebnisse, da jede Messung an einer anderen Stelle des Kristalls stattfindet.

Die statistischen Schwankungen der Resultate sind in der Hauptsache verursacht durch die Unsicherheit in der Festlegung der Linienmaxima, die etwa $1/30$ der Halbwertsbreite der Linie beträgt. Diese Unsicherheit übersteigt den unter a) angegebenen Fehler um das $3\frac{1}{2}$ -fache. Die Spaltbreite spielt bei den großen Reflexionswinkeln keine bedeutende Rolle mehr, da wegen der großen Dispersion die natürliche Linienbreite bereits überwiegt. Bei sehr gutem Kristallmaterial, wie es bei Kalkspat und Eisen vorlag, erreichten die Schwankungen in der Gitterkonstanten diese durch die Unsicherheit der Ausmessung gegebene untere Grenze. Eine größere Streuung der Meßwerte zeigt also an, daß noch Gitterstörungen vorliegen, die kleine Verschiebungen des Linienschwerpunktes bewirken.

VI. Vergleich mit anderen Präzisionsmethoden

In den Jahren nach 1930 sind die Methoden zur Bestimmung von Gitterkonstanten besonders auf dem Gebiet der Pulver- und Drehdiagramme sehr verfeinert worden. Die Ausnutzung der gegen Änderungen der Gitterkonstanten so empfindlichen „letzten Interferenzen“ ermöglichte eine erhebliche Genauigkeitssteigerung, so daß diese Verfahren den spektrometrischen Methoden in ihrer Präzision nahe kommen. Besonders Straumanis hat mit seiner „asymmetrischen Methode“ ein Verfahren entwickelt, das Ergebnisse mit sehr hoher Genauigkeit liefert. Seine und seiner Mitarbeiter Unter-

suchungen an Kalkspat und Steinsalz ergaben nun Werte, die von den bisher gemessenen abweichen. Deshalb wurden diese beiden Kristalle hier noch einmal einer Messung unterzogen.

Grundsätzlich besteht jede Messung von Gitterkonstanten in einer Messung des Reflexionswinkels ϑ , oder anders ausgedrückt, in einer Bestimmung des Verhältnisses von Wellenlänge zur Gitterkonstanten. Ist für verschiedenartige Bestimmungen die gleiche Wellenlänge benutzt worden, so wird man, wenn man konsequent sein will, für Vergleiche auch dieses Verhältnis angeben. Die Werte der verschiedenen Autoren und die von mir für Kalkspat und Steinsalz (Temperatur 18° C) sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Straumanis erhält für beide Kristalle Verhältniswerte, die zu hoch liegen, was offenbar auf eine im Verfahren begründete Abweichung oder einen systematischen Fehler in der Längenmessung hindeutet.

Tabelle 3

| Autor | λ Gitterkonst. | Gitterkonst. *) | |
|----------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| Siegbahn (Normale) . | 0,273144 | 5628,50 XE | Steinsalz a_w |
| Tu ⁸⁾ | — | 5627,79 .. | |
| Straumanis ⁹⁾ | 0,273185 | 5627,68 .. | |
| Verfasser | 0,273158 | 5628,23 .. | |
| | $\lambda = 1537,395$ XE | | |
| Siegbahn (Normale) . | 0,546139 | 3029,45 XE | Kalkspat $d_{\text{Spaltfl.}}$ |
| Larsson ¹⁰⁾ | — | 3029,44 .. | |
| Bearden ¹¹⁾ | — | 3029,44 .. | |
| Tu ⁸⁾ | — | 3029,43 .. | |
| Straumanis ⁴⁾ | 0,546222 | 3028,99 .. | |
| Verfasser | 0,546139 | 3029,45 .. | |
| | $\lambda = 1654,50$ XE | | |

In dem Siegbahn'schen Verhältnis der Gitterkonstanten des Steinsalzes und Kalkspats scheint für Steinsalz die Gitterkonstante mit 5628,50 XE ($d_\infty = 2814,25$) tatsächlich zu groß zu sein, denn auch die spektrometrischen Messungen von Tu ergeben einen kleineren Wert. Die Präzisionsmessungen der verschiedenen Autoren an Kalkspat dagegen zeigen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gute Übereinstimmung — bis auf die Messungen von Straumanis und Mitarbeitern. Auch mit unserem Kompensationsverfahren ist die Übereinstimmung gut. Abb. 11 zeigt die Meßwerte einmal graphisch dar-

*) Die Gitterkonstanten sind aus den von den Autoren angegebenen Reflexionswinkeln mit den Siegbahn'schen Werten der benutzten Wellenlängen unter Berücksichtigung der Brechung errechnet.

gestellt. Die Diskrepanzen betreffs Steinsalz wird man wahrscheinlich in einem verschiedenen Grad der Verunreinigungen des Kristallmaterials zu suchen haben.

Für die Metalle Eisen und Aluminium liegen nur Bestimmungen nach der Pulvermethode vor. Die in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren gefundenen Werte enthält Tab. 4, reduziert auf

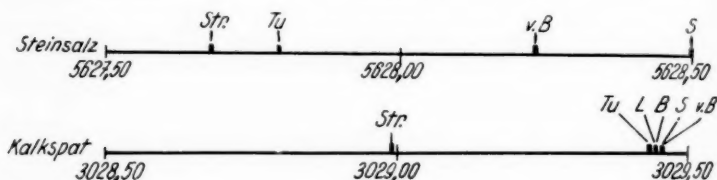


Abb. 11. Gitterkonstanten von Steinsalz und Kalkspat (18° C)

18° C. Für Aluminium stimmen die Werte recht gut überein, während sie für Eisen eine ziemlich große Streuung zeigen. Der Grund für die schlechte Übereinstimmung der Gitterkonstanten des Eisens wird in der verschiedenen Behandlung und Zusammensetzung des Materials liegen.

Tabelle 4

| Autor | Aluminium, a_w | Eisen, a_w |
|--|------------------------------|------------------------------|
| Esser u. Müller ¹²⁾ | — | 2861,0 ± 0,08 XE |
| Owen u. Yates ¹³⁾ | 4040,6 ₃ ± 0,2 XE | 2860,7 ₅ ± 0,2 „ |
| Jette u. Foote ¹⁴⁾ | 4040,7 ₃ ± 0,08 „ | 2860,2 ₄ ± 0,03 „ |
| Straumanis ^{15, 16)} | 4040,79 ± 0,02 „ | 2860,3 ± 0,3 „ |
| Verfasser | 4040,72 ± 0,06 „ | 2860,67 ± 0,02 „ |

VII. Zusammenfassung

1. Mit der von W. Kossel angegebenen Kompensationsmethode, Gitterkonstanten mittels der engen Annäherung zweier Reflexionskegel an die Koinzidenz zu bestimmen, werden Präzisionsmessungen an Kalkspat, Steinsalz, Aluminium und Eisen ausgeführt (I).

2. Die Durchführung der früher allein auf kubische Kristalle angewandten Methode für das hexagonale, tetragonale und rhombische System wird beschrieben. Grundsätzlich ist eine Anwendung in allen Systemen möglich. An den Beispielen Kalkspat und Eisen wird die Rechnung erläutert (IIa, b, c).

3. Die Gitterkonstanten der untersuchten Kristalle ergaben sich bei 20° C zu:

$$\begin{aligned}\text{Kalkspat} \quad a &= 9959,93 \pm 0,05 \text{ XE} \\ c &= 8513,06 \pm 0,06 \quad ,, \quad ,\end{aligned}$$

daraus errechnet die spektrometrisch wichtige Konstante

$$\begin{aligned}d &= 3029,45 \pm 0,02 \text{ XE (Spaltfl. bei } 18^\circ\text{C)} \\ \text{Steinsalz} \quad a_w &= 5628,69 \pm 0,06 \quad ,, \\ \text{Aluminium} \quad a_w &= 4040,91 \pm 0,06 \quad ,, \\ \text{Eisen} \quad a_w &= 2860,75 \pm 0,02 \quad ,, \quad (\text{III, IV}).\end{aligned}$$

4. Eine Diskussion der Fehlermöglichkeiten ergibt, daß die systematischen Fehler wesentlich unter den statistischen Schwankungen der Resultate liegen. Als Ursache dieser Schwankungen ist neben den Fehlern im Kristallbau hauptsächlich die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien anzusehen, die der Meßgenauigkeit eine Grenze setzt. Mit den fehlerfreien Kristallen des Kalkspats und Eisens konnte diese untere Grenze erreicht werden (V).

5. Der Vergleich mit den Messungen anderer Autoren zeigt Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen. Die Diskrepanzen betreffs Steinsalz und Eisen sind wahrscheinlich auf die Verschiedenartigkeit des bei den Messungen benutzten Materials zurückzuführen. Die Abweichungen in den Ergebnissen von Straumanis gegenüber den spektrometrischen Messungen und dieser Methode scheinen von einem Fehler systematischer Natur verursacht zu sein.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig ausgeführt, dessen Direktor, Herrn Professor Dr. W. Kossel ich für seine Anregung und stete Unterstützung zu großem Dank verpflichtet bin. Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Helmholtz-Gesellschaft, die einen Teil der benötigten Apparatur zur Verfügung gestellt hatten.

VIII. Literaturverzeichnis

- 1) W. Kossel, Ann. d. Phys. [5] **26**. S. 533. 1936.
- 2) H. van Bergen, Naturw. **25**. S. 415. 1937.
- 3) H. van Bergen, Ann. d. Phys. [5] **33**. S. 737. 1938.
- 4) A. Ievins u. M. Straumanis, Ztschr. f. Phys. **116**. S. 194. 1940.
- 5) W. Kossel, Ann. d. Phys. [5] **25**. S. 512. 1936.
- 6) W. Kossel, Ergebn. d. exakt. Naturw. **16**. S. 323. 1937.
- 7) H. Morgenstern, Ztschr. f. Kristallogr. **100**. S. 221. Nr. 3. 1938.
- 8) J. Tu, Phys. Rev. **40**. S. 673. 1932.

- 9) M. Straumanis u. A. Ievins, Ztschr. f. Phys. **102**, S. 353. 1936.
- 10) A. Larsson, Phil. Mag. **3**, S. 1136. 1927.
- 11) J. A. Bearden, Phys. Rev. **38**, S. 2089. 1931.
- 12) H. Esser u. G. Müller, Arch. f. Eisenhüttenwesen **7**, S. 265. 1933.
- 13) E. A. Owen u. E. L. Yates, Phil. Mag. **15**, S. 472. 1933.
- 14) E. R. Jette u. F. Foote, Journ. phys. Chem. **3**, S. 605. Nr. 10. 1935.
- 15) A. Ievins u. M. Straumanis, Ztschr. phys. Chem. (B) **33**, S. 256. 1936.
- 16) M. Straumanis u. A. Ievins, Die Präzisionsmessung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Springer, Berlin 1940.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 1940.

(Eingegangen 6. April 1941)

Über die Richtungsverteilung der Röntgenstrahlintensität an massiven Antikathoden¹⁾

Von Helmut Hinz

(Mit 15 Abbildungen)

Inhaltsverzeichnis: I. Einleitung. — II. Experimentelle Anordnung. — III. Zum Prinzip der Meßmethode. — IV. Versuchsergebnisse. — V. Zusammenfassung. — VI. Literaturverzeichnis.

I. Einleitung

Die Intensität der von einer Antikathode ausgehenden Bremsstrahlung zeigt eine von Richtung und Geschwindigkeit der einfallenden Kathodenstrahlen abhängende Verteilung. Das Maximum der Intensität strebt mit zunehmender Spannung mehr und mehr in Richtung der einfallenden Kathodenstrahlen. Bezeichnet man also mit ϑ den Winkel zwischen Elektronenstrahlrichtung und Intensitätsmaximum, so wird ϑ mit zunehmender Kathodenstrahlgeschwindigkeit kleiner (Abb. 1). Um den elementaren Vorgang rein, ohne Störung durch Geschwindigkeitsverlust und Streuung der einfallenden Kathodenstrahlen in der Antikathode untersuchen zu können, ist es notwendig, „dünne“ Antikathoden zu verwenden. H. Kulenkampff [(1), 1928] und K. Böhm [(2), 1937 und 1938] benutzen deshalb zu ihren Messungen Al-Folien von $0,6 \mu$ bzw. im Hochvakuum aufgedampfte Schichten von Mg von $0,15$ — $0,45 \mu$ Dicke als Antikathode. Ihre Ergebnisse entsprechen im wesentlichen der von A. Sommerfeld [(3), 1909 und 1931] und von O. Scherzer [(4), 1932] und A.-W. Maue [(5), 1932] weiter ausgebauten Theorie über die Bremsstrahlung. Um die Diffusion in der Antikathode noch weiter zu vermindern, untersuchte H. Honer-

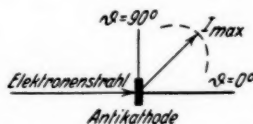


Abb. 1. Beziehung zwischen Elektronenstrahlrichtung und Winkel maximaler Intensität

1) D 86.

jäger [(6), 1940] die Intensitätsverteilung der von Al- und Ni-Folien ausgehenden Bremsstrahlung bis hinunter zu 100 Å Dicke.

Im Gegensatz dazu verfolgen die Versuche an „massiven“ Antikathoden die Absicht, den Intensitätsverlauf kennenzulernen, der sich einstellt, wenn die Kathodenstrahldiffusion mit eingreift, wie es bei den Antikathoden einer technischen Röntgenröhre der Fall ist. Die ersten Angaben über die Intensitätsverteilung an massiven Antikathoden wurden von J. Stark [(7), 1909 und 1910] und W. Friedrich [(8), 1912] gemacht. Eine besonders schöne und symmetrische Versuchsanordnung wurde von W. W. Loebe [(9), 1914] benutzt. Seine Antikathode war ein Halbzylinder aus Kohle, in dessen Mitte der Brennfleck lag. Die Röntgenstrahlen wurden so nach allen Seiten gleich stark gefiltert. Ein Spannungsanstieg von 24 auf 49 kV entsprach einem „Voreilen“ des Maximums von 64 auf 54°. H. Determann [(10), 1937] benutzte die Loebesche Methode bei seiner Untersuchung über die Lage des Intensitätsmaximums in Abhängigkeit von Spannung — bis 140 kV — und Antikathodenmaterial. Statt des Halbzylinders benutzt er einen $\frac{3}{4}$ -Zylinder, er konnte also auch die senkrecht zur Kathodenstrahlrichtung auftretende Intensität beobachten. Dies gestattete ihm, die maximal auftretende Intensität mit der in der „90°-Richtung“ bestehenden, der technisch üblichen Richtung, zu vergleichen. Um die Diffusion in der Antikathode gering zu halten, benutzte er die leichten Elemente Be, C und Al. Der Unterschied in der Stärke der Ausstrahlung sank mit steigendem Atomgewicht. S. Thordarson [(11), 1939] prüfte an Al und W bei 60 bis 170 kV die Lage des Intensitätsmaximums. Bei seiner stärksten Filterung besteht bei den Messungen an Al Übereinstimmung mit Determann. Allerdings stellte Thordarson — abweichend von Determann — eine Zunahme des Winkels mit steigender Filterung fest. Die Abnahme des Intensitätsunterschiedes $I_{\max} : I_{90}$ mit steigendem Atomgewicht wurde von Thordarson ebenfalls bestätigt. In einer unlängst erschienenen Arbeit untersuchten A. Bouwers und J. H. Van der Tuuk [(12), 1939] im Gebiet sehr hoher Spannungen (500 und 800 kV) an einer massiven Wolframantikathode das Verhältnis der Röntgenstrahlintensitäten, die in Richtung der einfallenden Kathodenstrahlen und senkrecht dazu ausgestrahlt werden. Die Antikathode stand unter 45° zur einfallenden Kathodenstrahlrichtung. Es wurde in beiden Fällen nach rückwärts beobachtet, so daß die effektive filternde Dicke der plattenförmigen Antikathode gleich war.

Während die Untersuchungen an dünnen Antikathoden den Elementarprozeß, d. h. die direkte Umwandlung der Elektronenstrahlenergie in Röntgenstrahlung zu erfassen suchen, scheint es im Hinblick

auf die praktische Entwicklung der Röntgenröhren nicht uninteressant, über die Intensitätsverteilung an massiven Antikathoden bei höheren Spannungen weitere Klärung zu schaffen. Vorliegende Arbeit bringt Messungen zwischen 150 und 300 kV an einer Be-Antikathode. Ferner wurde bei einheitlicher Spannung (250 kV) und Filterung (0,7 mm Pb) die Richtungsverteilung der Bremsstrahlung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Antikathodenmaterials geprüft. Im Besonderen wurde dabei das Verhältnis der Intensität „in Richtung“ der einfallenden Kathodenstrahlen ($\theta = 0^\circ$) zu der in „90°-Richtung“ auftretenden berücksichtigt.

II. Experimentelle Anordnung

a) Röntgenröhre

Um den Elektronen die gewünschte Geschwindigkeit zu geben, wurde Nachbeschleunigung angewandt. Die benutzte Versuchsanordnung ist in Abb. 2 wiedergegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der unterhalb des Metallhahnes befindliche Teil des Elektronenrohres, der in Wirklichkeit senkrecht zur Zeichenebene steht, in diese hineingeklappt.

Als Elektronenquelle diente eine Gasentladung. Die Gaszufuhr erfolgte durch eine mit einem Vorvakuum verbundene Kapillare von 1 m Länge und 0,1 mm Durchmesser. Der Druck mußte so eingestellt werden, daß längs der Glaswand des Entladungsrohres keine Gleitentladungen auftraten. Die Gasentladung mußte daher ziemlich weich brennen — mit etwa 30–40 kV. Andererseits brachte weitere Herabsetzung der Spannung Verbreiterung des Strahles und damit Verringerung der durch die Blende tretenden Stromstärke. Der günstigste

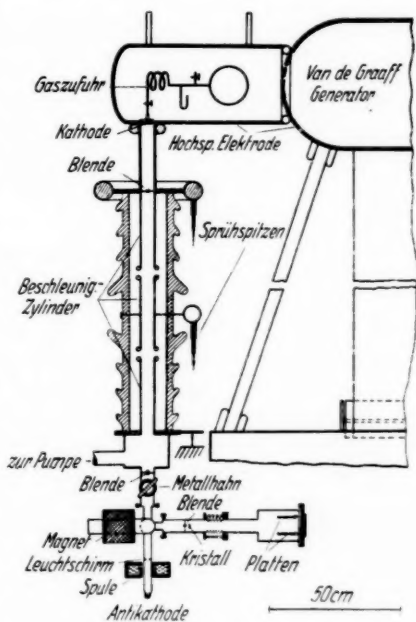


Abb. 2. Versuchsanordnung. Maßstab 1:25

Druck im Zulaufballon wurde durch Versuche ermittelt. Die gesamte Anordnung zur Regelung des Gasdruckes wurde in der Hochspannungselektrode untergebracht. Als eigentlicher Röhrenkörper wurde ein Porzellanisolator von 14 cm Innendurchmesser und 90 cm Länge verwandt, der an seinen beiden Enden durch Metallplatten abgeschlossen war. In die obere Platte war eine Blende von 2 mm Durchmesser und 18 mm Länge eingelassen, die den Gasentladungsraum von dem Nachbeschleunigungsraum trennte. Die durch die Gasentladung vorbeschleunigten Elektronen erhielten ihre Hauptbeschleunigung zwischen zylindrischen Messingelektroden von 50 mm Durchmesser, die an ihren Enden gut polierte metallische Schutzringe von 20 mm Stärke trugen. Der gegenseitige Abstand dieser Ringe war 20 mm. Die obere Metallplatte trug zur Vermeidung von Sprühverlusten einen metallisierten Schutzring von 60 mm Stärke. Ein gedrehter Holzring bewährte sich hier sehr gut: er wurde sauber poliert und mehrmals mit Aluminiumbronze bestrichen. Der ziemlich dicke metallische Überzug wurde zur Entfernung kleiner Spitzen fein abgeschmirgelt. Nach

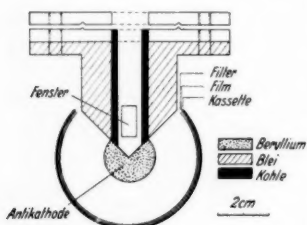


Abb. 3. Antikathodenanordnung

Durchlaufen der Beschleunigungsstrecken und einer zweiten Blende von 2 mm Durchmesser fielen die Kathodenstrahlen auf die Antikathode. Zur besseren Justierung des Strahles war hinter der zweiten Blende ein Leuchtschirm angebracht, der eine zentrische Bohrung von 4 mm hatte und von außen durch ein Fenster beobachtet werden konnte. Die zweite Blende wurde mit einer nun folgenden eisengekapselten magnetischen Spule abgebildet. Der Durchmesser dieses als Brennfleck dienenden Bildes wurde mit der Lochkamera zu 0,4–0,6 mm bestimmt. Abb. 3 zeigt die Antikathodenanordnung. Wie bei Determann wurde ein $\frac{3}{4}$ -Zylinder verwandt, der hier an einen zylindrischen Bleimantel von 12 mm Stärke angekittet war. Um die von rückdiffundierten Elektronen herrührende Bremsstrahlung auf ein Minimum zu beschränken, war der Bleimantel mit einem Kohlezylinder von 2 mm Wandstärke ausgefüllt. Durch ein Fenster in der Wandung des Bleimantels konnte der Brennfleck mit einer Lupe beobachtet werden und durch Verschieben der Konzentrationsspule seine Lage genau auf die Mittellinie der Antikathode eingerichtet werden. Kassette, Film und Filterbleche lagen konzentrisch um die Antikathode. Als Kassette diente ein mit einer 6 mm dicken Bleischicht ausgefüllter Messingzylinder. Sie hatte einen inneren Durchmesser von 57,3 mm,

so daß 1 mm auf dem Film einem Winkel von 2° entsprach. Die Kassette stand auf einem durch Stellschrauben regulierbaren Tischchen und konnte so bis auf $\frac{2}{10}$ mm koaxial um die Antikathode eingerichtet werden. Die Filtermaterialien wurden mit einer Klemmvorrichtung fest an den Film gedrückt und die Filme mit einem selbstregistrierenden Photometer ausphotometriert. Um beim Auswechseln der Antikathode — und beim Arbeiten mit dem weiter unten zu beschreibenden Elektronenrohr — die gesamte Röhre nicht öfters voll Luft lassen zu müssen, war hinter der zweiten Blende ein Metallhahn mit weiter Bohrung — 30 mm — eingebaut.

b) Hochspannungsanordnung

Als Hochspannungsquelle diente (Abb. 2) ein im hiesigen Institut (1935) entwickelter Van De Graaff-Generator (13). Ein Aluminiumzylinder, der mit einem Ende an den Generator herangerückt und an dem anderen durch eine getriebene Kalotte abgeschlossen war, lag auf dem oberen Ende des Entladungsrohres so auf, daß die Kathodenfläche in Höhe seiner Wandung stand. Seine Verbindung mit dem Generator geschah, um die Erschütterungen der Hochspannungsmaschine von der übrigen Apparatur fernzuhalten, durch ein federndes Zwischenstück, nämlich einen mit Aluminiumbronze bestrichenen aufgeblasenen Gummiring (abgekürzter Fahrradschlauch). Die Aluminiumelektrode wurde durch 2 dünne Galalithstäbe von der Decke des Versuchsraumes gehalten.

Der Strom aus der mit 30—40 kV brennenden Gasentladung geht weiterhin zum größten Teil neben der Nachbeschleunigungsanordnung als Koronastrom durch zwei regulierbare Sprühstrecken zur Erde weiter. Die obere Spitze saß an der zugleich als Blende (vgl. Abb. 2) arbeitenden Anode der Gasentladung, die zweite am mittleren Beschleunigungszylinder. Um die Sprühstrecken regeln zu können, bestanden sie aus nach Art eines Photostativs ineinanderschiebbaren Messingröhren. An Stelle der spitzen Enden traten oberhalb 220 kV Halbkugeln von 6 mm Durchmesser. Die Spitzenlänge wurde bei 37 cm Abstand von 28 cm (140 kV) bis auf 1 cm (300 kV) herabreguliert. Die Spannung konnte so auf $\pm 3\%$ konstant gehalten werden.

Die Geschwindigkeit der auf die Antikathode fallenden Elektronen wurde aus Elektronenbeugungsaufnahmen an Gold ermittelt. Um dies in unmittelbarer Abwechslung mit den Röntgenstrahlaufnahmen ausführen zu können, geschahen sie in einer eigenen horizontal liegenden Kammer (Abb. 2), in die der Strahl durch rechtwinklige Umlenkung mittels eines Elektromagneten hineingesteuert werden konnte.

Die Polschuhe bildeten zugleich die Wände des kreisförmigen Ablenkraumes. Sie bestanden aus gutem Weicheisen, hatten einen Durchmesser von 57 mm und standen sich im Vakuum in einem Abstand von 5 mm gegenüber. Die Gitterkonstante von Gold wurde zu 4,070 Å angenommen. Als Goldfolie wurde käufliches Blattgold benutzt, das in einer verdünnten KCN-Lösung abgeätzt wurde. Bei einer Spannung von 300 kV konnte bereits die ungeätzte 4 μ starke Folie als Streukörper benutzt werden. Der Abstand Folie-Platte betrug 40,0 cm. Der Durchmesser der Beugungsringe wurde mit einem Glasmaßstab mit $\frac{1}{2}$ mm-Teilung ermittelt und konnte auf $\pm \frac{1}{10}$ mm genau bestimmt werden. Zur Auswertung wurden in der Hauptsache die Reflexe (333) und (422) benutzt. Die Wellenlänge



Abb. 4. Elektronenbeugungsaufnahme an Au.
320 kV-Elektronen.
Abstand: Folie-Platte 40,0 cm.
Natürliche Größe

wurde dann unter Berücksichtigung der hier bereits erheblich eingreifenden Massenveränderlichkeit des Elektrons in Spannungswerte umgerechnet. Für jede Spannungsbestimmung wurden 10 bis 15 Einzelaufnahmen ausgewertet. Die Abweichungen betrugen bei allen Spannungen höchstens $\pm 3\%$. Der Fehler, der durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung des Ringdurchmessers in die Rechnung eingeht, liegt innerhalb dieser Grenze. Da die verschiedenen Elektronenaufnahmen zu den verschiedensten Zeiten gemacht wurden — auch nach Lufteinlaß in die Röhre — hat man hiermit zugleich

ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Spannung bei der Regelung mittels der Sprühspitzen. Innerhalb der angegebenen Genauigkeit hat sich diese Anordnung durchaus bewährt. Da Aufnahmen in diesem Spannungsgebiet wenig bekannt sind, gebe ich ein mit den härtesten Strahlen — bei 320 kV — aufgenommenes Beugungsbild an Gold wieder (Abb. 4). Das an sich völlig normale Debye-Scherrer-Diagramm läßt auf der photographischen Platte noch den 15. Ring (533) gut erkennen (vgl. Kosman u. Alichanian, Die Naturwissenschaften 21, S. 250, 1933 und J. V. Hughes, Phil. Mag. 19, S. 129, 1935). Die Überlegenheit des hohen Atomgewichtes von Au gegenüber den leichten Elementen — etwa Al — für das durch den Atomformfaktor geregelte Streuvermögen zeigte sich in dem starken Intensitätsabfall der Reflexe an Beugungsaufnahmen an Al. Bei etwa 300 kV war auf den Al-Aufnahmen der 4. Ring (113) gerade noch erkennbar.

III. Zum Prinzip der Meßmethode

Früher wurde bei diesen Verfahren vielfach die Tatsache benutzt, daß die Schwärzung S durch Röntgenstrahlen bis etwa $S = 0,5$ der eingefallenen Röntgenstrahlintensität proportional ist. Diese Methode hat z. B. Determann angewandt. Praktisch blieb die Schwärzung auch in den vorliegenden Versuchen in diesem Bereich, doch arbeitet man kürzer und voraussetzungsloser, wenn man zur Messung ein Verfahren anwendet, wie es z. B. von H. B. Dorgelo (14) in der

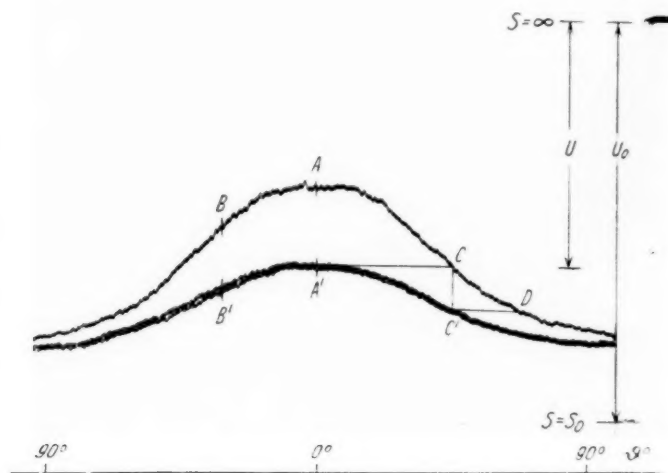


Abb. 5. Photometerkurven einer Aufnahmeserie an Be

optischen Linienphotometrie, ferner von H. Mark und R. Wierl (15) bzw. G. P. Thomson (16) bei Intensitätsuntersuchungen an Elektronenbeugungsaufnahmen benutzt wurde. Man belichtet 2 Filme in einem konstanten Zeitverhältnis, etwa 2:1, wie es bei den weiteren Untersuchungen stets benutzt wurde. Abb. 5 stellt Photometerkurven solcher Aufnahmen dar, welche den Intensitätsverlauf über die verschiedenen Richtungen gegen den Kathodenstrahl bis über 90° hinaus umfassen. Da man weiß, daß die Ordinaten übereinanderliegender Punkte wie AA' oder BB' dem Intensitätsverhältnis 2:1 entsprechen, besitzt man die Unterlagen, um den Intensitätsverlauf in der Einzelkurve anzugeben. Da z. B. C der oberen Kurve dieselbe Intensität erhalten hat wie A' der unteren, steht C zu A im Verhältnis 1:2,

analog D zu A im Verhältnis 1:4 usf. Damit kann grundsätzlich für jeden Punkt der Kurve das Intensitätsverhältnis zu einem festgehaltenen Punkt — praktisch stets dem Maximum bei 0° — ermittelt werden. Zur praktischen Durchführung vereinigt man über einer logarithmischen Intensitätsskala als Abszisse die aus einer großen Reihe von Punktpaaren stammenden Ordinaten zu einer geschlossenen Kurve. Alle Punktpaare AA' , BB' usf. werden im Abstand $\log 2$

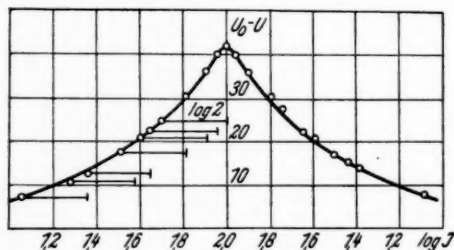


Abb. 6. Intensitäts-Schwärzungs-Kurve.

Abszisse: \log der Intensität. Ordinate: Elektrometerausschlag am Photometer $S = \infty$ (U_0) minus Ausschlag für die laufenden Punktpaare (U)

so lange verschoben, bis sämtliche Punkte auf einer Kurve liegen (Abb. 6). Die Intensität des Maximums ist dabei gleich 100 gesetzt, die Abszissenskala beginnt also in der Mitte mit dem Wert 2,0. Durch Benutzung solcher Umrechnung erhält man die relative Intensität als Funktion des Winkels

gegen die Kathodenstrahlrichtung, wie sie Abb. 7 für das in Abb. 5 und 6 benutzte Beispiel darstellt. Man beobachtet hier z. B. $I_{90}/I_0 = 15:100$.

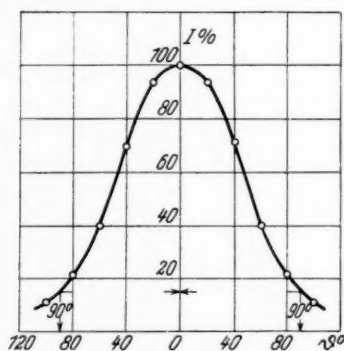


Abb. 7. Relative Intensität als Funktion des Winkels gegen die Kathodenstrahlrichtung. Be-Ak; 300 kV; 1,4 mm Pb-Filterung

arithmetische Mittelwert der Ordinaten beider Kurven zur Aufzeichnung der in Abb. 6 dargestellten Kurve benutzt.

Notwendig ist die Konstanz der Intensität während der Zeit der Aufnahme. Die Apparatur wurde deshalb erst $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Std. in Betrieb gehalten, bevor mit den Aufnahmen begonnen wurde. Um diese Konstanz zu prüfen, wurde nach der 2. Aufnahme die 1. wiederholt, also 3 Aufnahmen ausgeführt, deren Expositionszeiten sich wie 1:2:1 verhielten. Abb. 5 zeigt demgemäß die untere Kurve doppelt. Bei einem Schwärzungsunterschied der 1. und 3. Aufnahme von etwa $S = 0,05$ wurde die Intensität als genügend konstant angesehen und der

von
mit
Kap
Bezi

Eine weitere wichtige Forderung für die Anwendung dieser Methode ist die Gleichmäßigkeit des Entwicklungsvorganges. Die 3 Filme einer Serie wurden an einem speziellen Halter gleichzeitig in den Entwickler getaucht. Trotz der scheinbar gleichen Entwicklung zeigte sich anfänglich keine befriedigende Übereinstimmung der Intensität in den Photometerkurven der 1. und 3. Aufnahme. Durch nicht einwandfreies Arbeiten der Apparatur konnten diese Intensitätsschwankungen kaum erklärt werden, da die Intensität wenigstens qualitativ mit einem Leuchtschirm abgeschätzt werden konnte. Als Grund wurde vielmehr festgestellt, daß zur gleichzeitigen Unterbrechung des Entwicklungsvorganges ein Abspülen der Filme unter einer gewöhnlichen Dunkelkammerbrause nicht ausreichte. Eine befriedigende Abhilfe wurde dadurch erreicht, daß die Filme nach dem Entwicklungsbad in eine 2%ige Eisessiglösung getaucht wurden. Als Filmmaterial erwies sich der „Agfa-Sino-Film“ in dem ganzen Spannungsbereich als am brauchbarsten.

Zu jeder Intensitätsmessung wurden 4–6 Einzelmessungen gemacht.

IV. Versuchsergebnisse

a) Abhängigkeit des Winkels maximaler Intensität von der Spannung

Es wurde zunächst festgestellt, in welchem Maß in dem hier zu beobachtenden Gebiet die Intensitätsmaxima, die mit wachsender Härte immer enger zusammenrücken, noch getrennt wahrgenommen werden können. Determann (a. a. O., S. 487) hat gezeigt, daß sie mit wachsender Filterung deutlicher werden und die Gründe besprochen, auf die dies zurückgeht. Zum Anschluß an seine Messungen wurden die Beobachtungen bei 120 kV begonnen. Das Auftreten getrennter Maxima ließ sich unter Anwendung wachsender Filterstärken bis 250 kV verfolgen:

Tabelle 1

| Spannung in kV | Filterdicken in mm | θ_{\max} |
|----------------|--------------------|-----------------|
| 120 | 0,8 Pb | 29 |
| 120 | 3,4 Cu | 29 |
| 207 | 1,6 Pb + 0,2 Cu | 20 |
| 226 | 2,1 Pb | 18 |
| 251 | 2,4 Pb | 16 |

In Abb. 8 ist die Lage des Intensitätsmaximums in Abhängigkeit von der Spannung für Be als Antikathode aufgetragen. Zum Vergleich mit der Sommerfeldschen Theorie (a. a. O. u. Handb. d. Phys. 23₂, Kap. 3) sind deren Werte für θ_{\max} für die Grenzwellenlänge gemäß der Beziehung:

$$\cos \theta_{\max} = \frac{1}{2\beta_1} \left(\sqrt{1 + \frac{8\beta_1^2}{1-D}} - 1 \right)$$

eingezeichnet. Darin ist $\beta_1 = \frac{v}{c}$ die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons und D das Depolarisationsverhältnis, das für die Grenzwellenlänge Null wird.

Bei 120 kV besteht Übereinstimmung mit den Werten für θ_{\max} von Determann und Thordarson. Bei 250 kV ist das gemessene θ_{\max} um 9° kleiner, als es theoretisch zu erwarten wäre. Die bisherige

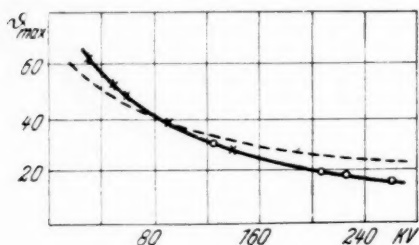


Abb. 8. θ_{\max} bei massivem Be als Funktion der Spannung.

x: Determann o: Eigene Messung

vergrößerten Voreilung auszureichen. Abb. 9 gibt die Photometerkurve einer Aufnahme bei 216 kV und 1,8 mm Pb-Filterung wieder.

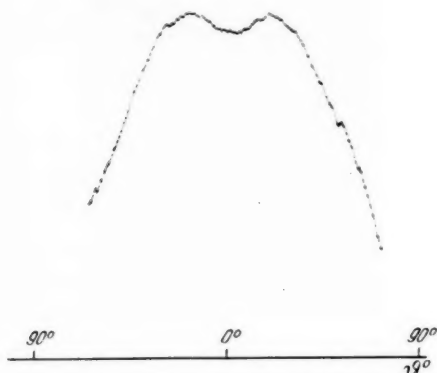


Abb. 9. Getrennte Intensitätsmaxima. 216 kV, 1,8 mm Pb-Filterung

Wie Abb. 9 zeigt, ist die Einsenkung zwischen den beiden Maxima geringfügig im Verhältnis zu der Abnahme nach beiden Seiten, und die Intensität erscheint praktisch bereits in einem kleinen Kegel mit der Elektronenstrahlrichtung als Achse vereinigt.

b) I_0/I_{90} als Funktion von Spannung und Filterung bei Be

Diese Zusammendrängung bildet nun den wichtigsten Zug der Erscheinungen. Die Auftrennung in zwei Maxima tritt praktisch, vor allem mit weiter wachsender Härte, völlig zurück. Sie wurde daher nicht weiter verfolgt, sondern das Interesse ganz der wachsenden Konzentration der Intensität um die ursprüngliche Kathodenstrahlrichtung zugewandt. Wir bemessen sie einfach durch das Verhältnis der Intensität in dieser Richtung zu der äquatorial — bei $\theta = 90^\circ$ — ausgestrahlten Intensität. Dieses Verhältnis wird mit I_0/I_{90} bezeichnet. Um die Diffusion in dem Antikathodenmaterial gering zu halten, wurden die Messungen zunächst an Be durchgeführt, da kleines Atomgewicht für geringe Diffusion der einfallenden Elektronenstrahlen am günstigsten ist. Abb. 10 gibt I_0/I_{90} als Funktion von Spannung und Filterung wieder. Die Spannung wurde von 180 auf 300 kV, die Filterung von 2,0 mm Cu auf 1,4 mm Pb gesteigert. Jeder der in

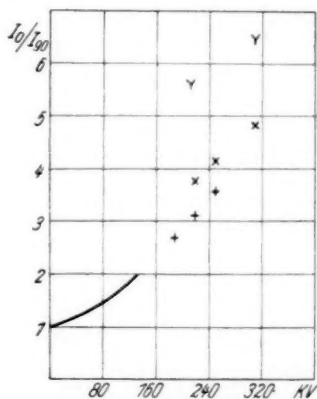


Abb. 10. I_0/I_{90} bei Be als Funktion von Spannung und Filterung.
+ 2 mm Cu; x 0,7 mm Pb;
Y 1,4 mm Pb

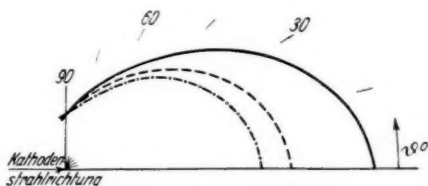


Abb. 11. Die Röntgenstrahlintensität als Funktion von θ . 250 kV, Be-Ak.

— · — · — : 2,0 mm Cu-Filterung
 — — — : 0,7 „ Pb- „
 — — — : 1,4 „ Pb- „

$\pm 3\%$. I_0/I_{90} steigt mit wachsender Spannung und Filterung an. Die Messungen von Determann sind in Abb. 10 eingezeichnet. Aus Vergleichsgründen sind seine Werte $\frac{I_{\max} - I_{(90)}}{I_{(0)}}$ in $\frac{I_{\max}}{I_{(90)}}$ umgerechnet,

dem seinem I_{\max} entspricht in dem vorliegenden Falle I_0 . Die Werte für 2,0 mm Cu schließen sich gut an die Ergebnisse von Determann an. Seine Filterung war so bemessen, daß die „Intensitätsflügel“ möglichst deutlich hervortraten. Nach dem Vergleich der Messungen ist die hier benutzte Filterstärke von 2,0 mm Cu seiner Filterung äquivalent, während 0,7 und 1,4 mm Pb eine wesentlich höhere Filterung und damit härtere Strahlung bedeutet, so daß I_0/I_{90} größer wird. Zur Verdeutlichung dieser Bündlung in Richtung der einfallenden Kathodenstrahlen ist in Abb. 11 die Intensität in Polarkoordinaten für 250 kV und Be als Antikathode für die benutzten Filter aufgetragen. Die Intensität ist für $\theta = 90^\circ$ gleich 1 gesetzt. Es zeigt sich, daß beispielsweise die Intensität für 1,4 mm Pb-Filterung in Richtung der einfallenden Kathodenstrahlen bereits 5,5 mal so groß ist wie senkrecht dazu.

c) I_0/I_{90} in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Antikathodenmaterials

In der praktischen Anwendung des Röntgenrohres als Strahlenquelle werden ganz überwiegend höhere Atomgewichte als Antikathodenmaterial benutzt — in der Röntgenspektroskopie Metalle wie Cu, Fe und Ag, in der Diagnostik und Therapie fast ausschließlich Wolfram. Es war deshalb von Interesse, das Intensitätsverhältnis I_0/I_{90} in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des als Antikathode dienenden Materials zu untersuchen, zumal Messungen an schwereren Elementen bis auf die frühen Arbeiten von W. Friedrich [(8), 1912],



Abb. 12. Antikathodenanordnung für Al, Cu, Ag und Pb

H. Kirschbaum [(17), 1915] nicht vorlagen. Erst während dieser Arbeit erschienen die Untersuchungen von S. T. Thordarson (11) und A. Bouwers und J. H. van der Tuuk (12). Das Intensitätsverhältnis I_0/I_{90} wurde im Anschluß an Be für die Elemente Al, Cu und Ag untersucht. Die Messungen wurden bei 250 kV und 0,7 mm Pb-Filterung durchgeführt. Um die Ergebnisse an den verschiedenen Metallen

vergleichen zu können, mußte aus der Bremsstrahlung der gleiche Anteil herausgefiltert werden, d. h. die gesamte Filterung — Antikathode und zusätzliche Filterung (0,7 mm Pb) über dem Film — mußte so bemessen sein, daß die auf den Film fallende Strahlung nahezu dieselbe spektrale Verteilung zeigt. Es wurde folgender Weg beschritten: In den Ausschnitt der Be-Antikathode wurden — nach Abb. 12 — der Reihe nach die verschiedenen Materialien eingelegt. Damit dieses Material als massive Antikathode wirkt, muß es dick genug sein, keine

Elektronen mehr in die Be-Unterlage durchzulassen. Dieser Forderung entspricht nach P. Lenard (18) die Grenzdicke eines Stoffes. Bei Al sind die Grenzdicken für die verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten genau bekannt. Die entsprechenden Dicken von Cu und Ag wurden mit Hilfe der Massenproportionalität bestimmt. Da die Geschwindigkeitsverluste bei den schwereren Elementen im Vergleich mit Al nicht genau massenproportional, sondern um etwa 10% niedriger sind, wurde durchweg die Dicke der Antikathode um 10% größer als die massenproportional berechnete Grenzdicke gewählt. Demnach wurden als Antikathode folgende Schichtdicken benutzt:

Tabelle 2

| Element | Grenzdicke | Benutzte Schichtdicke |
|---------|------------|-----------------------|
| Al | 0,4 mm | $0,45 \pm 0,01$ mm |
| Cu | 0,13 „ | $0,14 \pm 0,01$ „ |
| Ag | 0,10 „ | $0,11 \pm 0,01$ „ |

Diese Metallschichten wirken nun aber zugleich absorbierend auf die Röntgenstrahlen, da diese überwiegend in der Nähe der Oberfläche

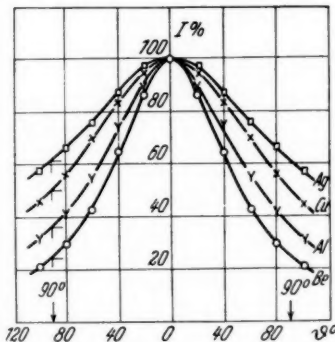


Abb. 13. Intensität als Funktion von θ für Be, Al, Cu und Ag. 250 kV, 0,7 mm Pb-Filterung

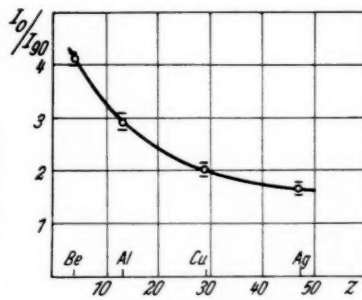


Abb. 14. I_0/I_{90} als Funktion der Ordnungszahl. 250 kV, 0,7 mm Pb-Filterung

entstehen. Für die Frage, ob hierdurch der Vergleich der Elemente gestört werden kann, ist entscheidend, ob diese Filter neben der auf jeden Fall vorhandenen Schicht von 10 mm Be und 0,7 mm Pb eine merkliche Rolle für eine Änderung der Intensitätsverteilung spielen. Sämtliche verwendeten Schichten, einschließlich der weiterhin zu erwähnenden Bleischicht von 0,05 mm, liegen aber unterhalb eines

Bleiäquivalents von 0,1 mm. Die gesamte Filterung würde dann an Stelle von 0,7 mm Pb auf 0,8 mm gesteigert sein — da es für die Röntgenabsorption gleichgültig ist, daß 0,1 mm davon nicht außen vor dem Film, sondern in der Antikathode liegen. Eine solche Steigerung würde, nach dem Verlauf der Kurven für 0,7 mm und 1,4 mm Pb in Abb. 10 abgeschätzt, das Verhältnis I_0/I_{90} um etwa 8% erhöhen. Damit ist eine obere Grenze angegeben, unter der der Einfluß der zusätzlichen Filterung durch das schwere Antikathodenmaterial liegen muß. Abb. 13 zeigt das Intensitätsverhältnis I_0/I_{90} in Abhängigkeit von der Ausstrahlungsrichtung für die Elemente Be, Al, Cu und Ag. Sie macht anschaulich, wie die Auszeichnung der Kathodenstrahlrichtung mit wachsender Ordnungszahl zurückgeht. In Abb. 14 ist dann I_0/I_{90} als Funktion der Ordnungszahl eingetragen. Jeder eingetragene Punkt ist ein Mittelwert aus 4—6 Einzelmessungen. Die waagerechten Striche über und unter den Punkten geben den Fehlerbereich an, in den alle Einzelmessungen fallen.

d) Beobachtungen an einer Bleiantikathode

Um auch von den Verhältnissen bei den höchsten Atomgewichten einen Begriff zu erhalten, wurde Blei als Antikathode benutzt, das sich

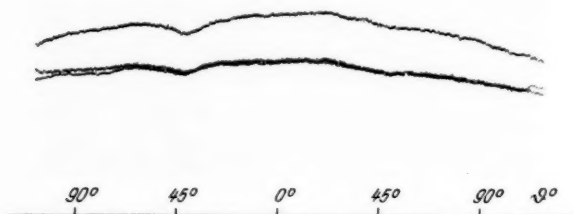


Abb. 15. Aufnahmeserie an einer Pb-Antikathode

gegenüber dem technisch üblichen Wolfram durch höhere Ordnungszahl und leichtere Bearbeitbarkeit empfahl. Die Röntgenabsorption ist hier bereits so stark — aus den Daten von H. Herrmann und R. Jaeger (19) entnimmt man für 250 kV und 0,7 mm Pb Vorfilterung einen Schwächungskoeffizienten $\mu = 21 \text{ cm}^{-1}$, mithin in einer Dicke von 0,05 mm eine Schwächung um 10% —, daß auch bei Verwendung einer so dünnen Bleifolie, die nach B. F. J. Schon-

land (20) und R. W. Varder (21) der „praktischen Reichweite“ für Elektronen mit einer Geschwindigkeit von 250 kV entspricht, als Antikathode noch Störungen in dem Bild auftraten. Hier machte sich die Absorption in den Schenkeln der Antikathode (Abb. 12) bemerkbar. Da die Größe des Brennflecks 0,4–0,6 mm betrug (Abs. II, a), hatten die am äußeren Durchmesser des Elektronenstrahles entstehenden Röntgenstrahlen eine Bleischicht von 0,3–0,4 mm — die Kathetenlänge der rechtwinklig gebogenen Antikathode — zu durchdringen. Auf dem Film zeigten sich für $\theta = \pm 45^\circ$ — den Schnittpunkten der Katheten mit der Filmebene — deutlich helle Absorptionsstreifen. Abb. 15 gibt ein Beispiel, bei dem durch unsymmetrische Lage des Brennflecks dieser Effekt auf der einen Seite der Aufnahme gut wahrzunehmen ist. Den Vergleich der Intensitäten bei 0° und 90° stört er nicht. Die Aufnahme macht vor allem im Vergleich mit Abb. 5 für Be anschaulich, wie flach hier der Intensitätsverlauf geworden ist. Die Intensität der oberen Kurve bleibt auch bei 90° noch weit oberhalb des Maximums der unteren, mit halber Expositionszeit aufgenommenen Doppelkurve; der Intensitätsabfall von Mitte bis 90° mag — auch nach anderen Aufnahmen — zu 20–25%₀ eingeschätzt werden. Die Intensität ist also durchaus nicht völlig ausgeglichen. Auch der in Abb. 14 gegebene Verlauf mit der Ordnungszahl läßt für $Z = 82$ nicht den Wert 1 erwarten — ein Wert von I_0/I_{90} von 1,2 bis 1,25 fügt sich vielmehr sehr gut ein. Einzelne Beobachtungen des härteren Strahlenanteils mittels Filter bis zu 3,4 mm Pb ergaben erwartungsgemäß stärkere Anisotropie. Zum Vergleich bieten sich

Tabelle 3

| Autoren | AK-Material | Spannung in kV | Filterung in mm | Intensität der Winkel | Intensitätsverhältnis |
|--------------------------------------|-------------|----------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| W. Kirschbaum (17) | Pt (78) | 10–50 | Glaswand der Röhre | $80^\circ : 120^\circ$ | 1,07–1,2 |
| S. Thordarson (11) | W (74) | 60–170 | | $I_{\text{Max}} : I_{90^\circ}$ | |
| | | 60 | 2,5 Al | | 1,06 |
| | | 60 | 1,5 Cu | | 1,25 |
| | | 90 | 0,7 Cu | | 1,10 |
| | | 90 | 4,5 Cu | | 1,30 |
| | | 120 | 0,7 Cu | | 1,20 |
| | | 150 | 0,7 Cu | | 1,12 |
| | | 170 | 0,7 Cu | | 1,14 |
| A. Bouwers u. J.H. van der Tuuk (12) | W (74) | 500 | 1,2 W + 10 Cu | $I_{90^\circ} : I_{180^\circ}$ | 2,8 |
| | | 500 | 1,2 W + 10 Cu + 29 Pb | | 4,6 |
| | | 800 | 1,2 W + 10 Cu | | 2,9 |
| | | 800 | 1,2 W + 10 Cu + 59 Pb | | 6,1 |
| Eigene Messung | Pb (82) | 250 | 0,7 Pb | | 1,2–1,25 |
| | | 250 | 3,4 Pb | | > 1,25 |

einerseits die Beobachtungen von Thordarson, der an Wolfram bei 170 kV und 0,7 mm Cu-Filterung den Wert 1,14 findet, also einen geringeren Wert — wie es der niedrigeren Spannung und Filterung entspricht —, andererseits eine Beobachtung von Bouwers und van der Tuuk bei 500 kV und weit stärkerer Filterung mit dem Ergebnis 2,8. Eine Gesamtübersicht der Messungen an schweren Elementen gibt die vorstehende Tabelle.

Zu der technischen Frage, wohin am vorteilhaftesten das Röntgenfenster zu setzen ist, ergibt sich demnach, daß die Richtung der ursprünglichen Kathodenstrahlen stets deutlich überlegen ist. Bei schweren Antikathoden und Spannungen bis zu 250 kV, die in den meisten Fällen bei Untersuchungen an Schweißnähten oder kleinen fertigen Werkstücken den Anforderungen der Technik genügen, beträgt allerdings der Unterschied höchstens 20%, so daß die Entscheidung darüber, ob man noch in gewohnter Weise die Röntgenstrahlen senkrecht zur Kathodenstrahlrichtung entnehmen soll, in erster Linie durch konstruktive Rücksichten bestimmt sein wird. Bei Spannungen oberhalb 300 kV oder bei leichteren Atomgewichten wird der Intensitätsunterschied erheblich.

V. Zusammenfassung

Die Intensitätsverteilung der Röntgenbremsstrahlung von massiven Antikathoden bei 150—300 kV wurde untersucht. Als Antikathodenmaterial wurde:

1. wegen der bei leichten Elementen am wenigsten ausgeprägten Diffusion der Elektronen Be,
2. zur Prüfung einer Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von der Ordnungszahl Al, Cu und Ag,
3. aus technischen Gründen Pb gewählt.

An Be wurde einmal geprüft, bis zu welcher Spannung sich die Intensitätsmaxima trennen lassen. Ferner wurde das Intensitätsverhältnis I_0/I_{90} für die Ausstrahlungsrichtungen $\vartheta = 0^\circ$ und $\vartheta = 90^\circ$ in Abhängigkeit von Spannung und Filterung untersucht. I_0/I_{90} wurde bei einheitlicher Spannung (250 kV) und Filterung (0,7 mm Pb) neben Be für Al, Cu und Ag geprüft. Bei Pb wurden noch einige Beobachtungen bei größeren Filterdicken hinzugefügt.

Aus den Messungen ergibt sich:

1. Die Lage der Intensitätsmaxima läßt sich bei Be unter Anwendung wachsender Filterung bis 250 kV verfolgen. Bei 250 kV

ist der beobachtete Wert um etwa 9% kleiner als es nach der Sommerfeldschen Theorie zu erwarten wäre. Der Grund ist in dem Einfluß der Kathodenstrahldiffusion und der Überlagerung der verschiedenen Teile des Röntgenstrahlenkegels zu suchen.

2. Der Unterschied in der Stärke der Ausstrahlung für $\theta = 0^\circ$ und für $\theta = 90^\circ$ wächst bei Be mit zunehmender Filterung und steigender Spannung. Die Ergebnisse sind in Abb. 10 zusammengefaßt.

3. Das Intensitätsverhältnis I_0/I_{90} sinkt bei gleichbleibender Röhrenspannung und Filterung mit wachsender Ordnungszahl (für Be, Al, Cu und Ag). Den Verlauf zeigt Abb. 14.

4. Auch bei Pb bleibt I_0/I_{90} — bei gleicher Spannung und Filterung wie bei Al, Cu und Ag — deutlich oberhalb der 1. Bei starker Steigerung der Filterung wird der Intensitätsunterschied auch hier deutlicher.

5. Die Grenze, von der an der Einbau des Austrittsfensters der Röntgenstrahlen in Richtung der einfallenden Kathodenstrahlen auch bei schwereren Antikathoden vorteilhaft wird, kann zu etwa 300 kV eingeschätzt werden.

Herrn Prof. Dr. W. Kossel möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stetes Interesse sowie für viele wertvolle Ratschläge bei ihrer Durchführung meinen besten Dank aussprechen. Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die einen Teil der benötigten Apparate zur Verfügung stellte, sowie der Hermsdorf-Schomburg-Isolatorenfabrik, die uns freundlicherweise den Porzellanisolator für das Röntgenrohr überließ.

VI. Literaturverzeichnis

- 1) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **87**, S. 597. 1928.
- 2) K. Böhm, Phys. Ztschr. **38**, S. 334. 1937; Ann. d. Phys. [5] **33**, S. 315. 1938.
- 3) A. Sommerfeld, Phys. Ztschr. **10**, S. 969. 1909; Ann. d. Phys. [5] **11**, S. 257. 1931.
- 4) O. Scherzer, Ann. d. Phys. [5] **13**, S. 137. 1932.
- 5) A.-W. Maue, Ann. d. Phys. [5] **13**, S. 161. 1932.
- 6) R. Honerjäger, Ann. d. Phys. [5] **38**, S. 33. 1940.
- 7) J. Stark, Phys. Ztschr. **10**, S. 902. 1909; **11**, S. 107. 1910.
- 8) W. Friedrich, Ann. d. Phys. **39**, S. 377. 1912.
- 9) W. W. Loebe, Ann. d. Phys. **44**, S. 1033. 1914.
- 10) H. Determann, Ann. d. Phys. [5] **30**, S. 481. 1937.
- 11) S. Thordarson, Ann. d. Phys. [5] **35**, S. 135. 1939.
- 12) A. Bouwers u. J. H. van der Tuuk, Brit. Journ. of Radiology **12**, S. 658. 1939.

- 13) Diplomarbeit H. Cuno, 1935; W. Kossel, *Ztschr. f. Phys.* **111**, S. 264. 1939.
- 14) H. B. Dorgelo, *Phys. Ztschr.* **26**, S. 756. 1925.
- 15) H. Mark u. R. Wierl, *Ztschr. f. Phys.* **60**, S. 741. 1930.
- 16) G. P. Thomson, *Proc. Roy. Soc. London* **125**, S. 352. 1929.
- 17) H. Kirschbaum, *Ann. d. Phys.* **46**, S. 85. 1915.
- 18) P. Lenard, *Quantitatives über Kathodenstrahlen*. Heidelberg 1918.
- 19) H. Herrman u. R. Jaeger, *Ztschr. f. techn. Phys.* **11**, S. 461. 1930.
- 20) B. F. J. Schonland, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **104**, S. 235. 1923;
108, S. 187. 1925.
- 21) R. W. Varder, *Phil. Mag.* **29**, S. 725. 1915.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im Dezember 1940.

(Eingegangen 6. April 1941)

**Sekundärelektronen
an lichtelektrisch ausgezeichneten Halbleitern¹⁾**

Von H. Wolff

(Mit 8 Abbildungen)

Das Sekundärelektronenemissionsvermögen ist an Leitern und Nichtleitern ausgiebig untersucht worden, ohne daß es dabei möglich gewesen wäre, diesen Vorgang exakt zu erklären. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Emission, sei sie durch Elektronen oder andere Strahlen ausgelöst, für reine Oberflächen keine zu großen Werte annimmt, in Abhängigkeit von der Primärenergie sehr ähnlich und hinsichtlich der Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen fast gleich ist²⁾. Die vorliegende Arbeit hatte zur Aufgabe, die Sekundäremission an Stoffen zu untersuchen, die sich durch ausgeprägte innere lichtelektrische Eigenschaften auszeichnen, da es hier nicht ausgeschlossen erschien, daß sich diese Eigenschaften auch in gewissen Besonderheiten der Sekundärstrahlen äußern könnten. Von Interesse war in dieser Hinsicht das Selen, das in verschiedenen Modifikationen, an der Selenphotozelle und am Selenphosphor zur Untersuchung kam. Da es sich hier um mehr oder weniger gute Halbleiter bzw. nahe isolierende Stoffe handelt, so war es wichtig, auch den etwaigen Einfluß der Isolationsfähigkeit auf die Meßergebnisse an einem ausgesprochenen Isolator — Quarz — zu verfolgen.

Versuchsweise

Ermittelt wurde jeweils die Abhängigkeit der Sekundärelektronenemission von der Geschwindigkeit der primären Elektronen im Bereich von 50—1000 Volt sowie für verschiedene Geschwindigkeiten die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen mit Hilfe der Methode des elektrischen Gegenfeldes.

Die untersuchten Stoffe wurden stets auf einer Metallscheibe S von 3 cm Durchmesser in der in der Abb. 1 gezeigten Anordnung der Kathodenbestrahlung ausgesetzt, nachdem die Versuchsröhre einige Tage mit Hilfe der Diffusionspumpe und zwischengeschalteter Kühlung mit flüssiger Luft ausgepumpt war.

1) D. 16.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 228. 1925.

Die Elektronen wurden auf glüh-elektrischem Wege erzeugt, durch den Wehneltzylinder, der mit einer Blende versehen war, konzentriert und beschleunigt durch das zwischen Wehneltzylinder und dem äußeren Schutzkäfing anliegende elektrische Feld. Ausgeblendet wurden sie durch 3 Blenden mit einer Öffnung von ungefähr 1 mm. Die letzte Blendenöffnung war zylindrisch und die Länge des

Röhrchens so bemessen, daß es mit Beginn des Auffangkäfings *K* abschloß. 5 cm von der letzten Blende entfernt befand sich der Schichtträger *S*. Die Oberfläche stand senkrecht zur Strahlrichtung. Auffangkäfing und Schicht hatten statisch geschützte Zuführungen zu je einem Elektrometer.

Die der Heizung des Glühfadens dienenden Akkumulatoren waren isoliert aufgestellt und wurden zur Erzeugung des beschleunigenden Feldes mit dem negativen Pol einer Batterie oder einer Gleichrichteranlage verbunden, während der äußere Schutzkäfing und der Pluspol der Batterie geerdet war. Das elektrische Feld lag ständig an, während der Glühfaden nur bis zur hinreichenden Aufladung der Elektrometer geheizt wurde.

Gemessen wurde mit 2 Quadrantelektrometern, von denen das eine mit dem Auffangkäfing (E_1) und das andere mit der Schicht (E_2) verbunden war. E_1 hatte eine Empfindlichkeit von 600 Skt./Volt und E_2 eine solche von 1200 Skt./Volt. E_2 war isoliert aufgestellt und wurde zur Aufnahme der Gegenfeldkurve mit dem positiven oder negativen Pol einer Trockenbatterie verbunden, während der andere Pol geerdet war. Dieses Potential wurde beim beschleunigenden Feld berücksichtigt. Es wurde statisch das Potential und mittels der Kapazität der Kreise die Elektrizitätsmenge I_1 und I_2 ermittelt.

Durch diese Anordnung der Elektrometer war man von der primären Intensität des Elektronenstrahls unabhängig. Denn die algebraische Summe der Strommengen $I_1 + I_2$ ist die Menge der auf die Schicht auftreffenden Elektronen; I_2 ist die Menge der davon ausgelösten Sekundärelektronen, die in unserem Geschwindigkeitsbereich nur von einem geringen Betrag an reflektierten bzw. rückdiffundierten

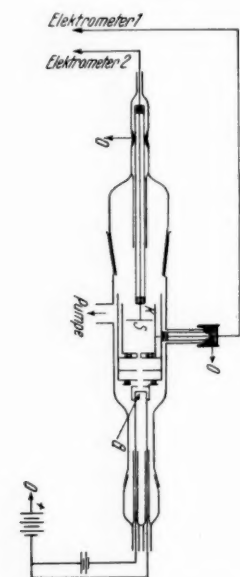


Abb. 1. Versuchsanordnung

G: Glühfaden

K: Auffangkäfing

S: Schichtträger

Primärelektronen begleitet sind. Wir bezeichnen als Emissionsfaktor den Ausdruck:

$$n = 1 + \frac{I_2}{I_1 + I_2}.$$

Wurde die Scheibe *S* entfernt, dann konnte stärkster Elektronenstrom fließen, ohne daß der Käfig merkliche Aufladung zeigte. Erst nach 15 Minuten wurden Ausschläge von 5 Skt. beobachtet. Da bei den Messungen ein schwächerer Strom von höchstens 10 Sek. Dauer floß, braucht ein Einfluß durch direkt auf den Käfig *K* auftreffende Primärelektronen nicht berücksichtigt zu werden. Eine Abhängigkeit von der Größe des Ausschlags wurde nicht beobachtet. Das gegenseitige Aufladungsverhältnis hatte für die Größe der Ausschläge im Bereich von 40—160 Skt. einen bis auf 3% übereinstimmenden Wert. Der Emissionsfaktor errechnet sich daraus mindestens auf 5% genau. Daß die tatsächlich erreichte Genauigkeit größer ist, zeigt die gute Lage der Punkte zu den gezeichneten Kurven. Die Größe der Kapazität der einzelnen Elektrometerkreise betrug in Verhältniszahlen zu einer Vergleichskapazität *C* (ungefähr 30 cm)

| | | | |
|-------------|-----|---------------------|----------------|
| bei E_1 : | für | 34,5 Skt. Ausschlag | $3,54 \cdot C$ |
| | „ | 69,5 Skt. „ | $3,54 \cdot C$ |
| | „ | 117,0 Skt. „ | $3,46 \cdot C$ |
| bei E_2 : | für | 66 Skt. Ausschlag | $2,70 \cdot C$ |
| | „ | 136 Skt. „ | $2,77 \cdot C$ |
| | „ | 226 Skt. „ | $2,74 \cdot C$ |

Bei der Festlegung der einzelnen Meßpunkte betrug die Größe der Ausschläge bei E_1 bis zu 60 Skt., bei E_2 bis zu 100 Skt. Dabei wurde dann mit einem konstanten Kapazitätsverhältnis der beiden Kreise von 1,29 gerechnet. Der Fehler, der sich durch das Nichtberücksichtigen der Veränderlichkeit der Kapazität ergibt, liegt innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit.

Zwischen Schicht und Auffangkäfig und zwischen Schicht und Glühfaden flossen keine Ströme, die größer waren als 10^{-11} Amp. Diese geringen Ströme und die verhältnismäßig großen Blenden hatten im Gefolge, daß die Oberflächen der Schichten keine Veränderungen nach mehrtägigem Messen zeigten. Auch konnte im Bereich dieser Messungen keine Abhängigkeit der Sekundäremission von der Intensität der Primärelektronen festgestellt werden.

Zu berücksichtigen war noch die bei der Meßweise nicht ausschaltbare gegenseitige Influenzierung von *K* und *S*. Eine entsprechende Korrektur ist bei den Meßdaten angebracht.

Messungen an platiniertem Quarz

Zur Beurteilung von Isolationseinflüssen auf die Sekundärstrahlung wurde zunächst auf der Metallscheibe *S* ein vollkommener Isolator — geschmolzener Quarz — als Unterlage einer dünnen Platinbestäubung benutzt, die als Sekundärstrahler den primären Kathodenstrahlen ausgesetzt wurde.

War die Anordnung ursprünglich gut entladen, so lieferte anfängliche Bestrahlung mit Elektronen von einigen 100 Volt eine positive Aufladung des mit *S* verbundenen Elektrometers E_2 , die einem Sekundärstrahlungsvermögen n von etwa 1,6 entsprach, wie nach Bekanntem für Platin zu erwarten war. Nachfolgende Bestrahlungen in gleichartigen, nach jeweiliger Zwischenerdung durchgeführten Messungen ergaben aber rasch abnehmende n -Werte, bis schließlich nach längerer Bestrahlung der Wert $n = 1$ sich einstellte. Die Erscheinung erklärt sich dadurch, daß infolge der guten Isolationsfähigkeit des Quarzes die Platinschicht eine mit zunehmender Bestrahlung wachsende, durch kurze Erdung nicht ableitbare positive Aufladung erhält¹⁾ so lange, bis die auf sie auftreffende primäre und die sie verlassende sekundäre Elektronenmenge einander gleich geworden sind. Wahre Werte des Emissionsvermögens sind demnach nur dann zu erhalten, wenn der Einfluß solcher Aufladungen ausgeschaltet wird. Da dies im vorliegenden Fall durch Erdung der Anordnung allein in absehbarer Zeit nicht möglich war, wurde der leicht gangbare Weg der Verwendung von Hilfsspannungen beschritten. Wurde nämlich der Elektrometerkreis E_2 mit *S* gegenüber dem Auffänger *K* auf hohe negative Spannung gelegt, so ergab sich für n wieder der ursprüngliche Wert, was anzeigt, daß hierdurch die vorhandene positive Aufladung der Platinschicht kompensiert wurde. Die Kurve *a* in Abb. 2 zeigt beispielsweise, daß angelegte Potentiale von -40 bis -21 Volt gleiche n -Werte ergaben und daß eine Weiterverringerung des Potentials abnehmendes n lieferte. Die auftreffende Knickstelle deutet an, daß bei der betreffenden Spannung (19,5 Volt) gerade eine Kompensation der von der Vorbestrahlung abhängigen positiven Platinaufladung erzielt war.

Die anfänglich geschilderte Erscheinung konnte bei jeder beliebigen negativen Aufladung des gesamten Elektrometerkreises 2 gegenüber dem Auffangkäfig *K* beobachtet werden. Betrug z. B. die Aufladung -200 Volt und wurde *S* so lange mit Elektronen von einigen 100 Volt Geschwindigkeit (bei Abb. 2, Kurve *b* 300 Volt) bestrahlt, bis bei einer Trennung statischer Schutz-Elektrometer-

1) H. Salow, Phys. Ztschr. 41. S. 442. 1940.

zuleitung das Elektrometer 2 keine Aufladung zeigte, was einem Werte 1 für n entspricht; dann ergab eine Erhöhung der negativen Hilfsspannung um 40 Volt wieder den anfänglichen Wert für n . Wurde dann die Aufladung stetig erniedrigt, dann ergaben sich wieder kleinere Werte für n . Kurve 2, b gibt diese Verhältnisse für eine Potentialerniedrigung von -240 bis -160 Volt wieder.

Wurde der gesamte Elektrometerkreis positiv gegenüber dem Käfig aufgeladen, dann ergab die verwendete Formel für n einen sehr kleinen Wert (I_2 neg.), der nach längerer Bestrahlung dem Wert $n = 1$

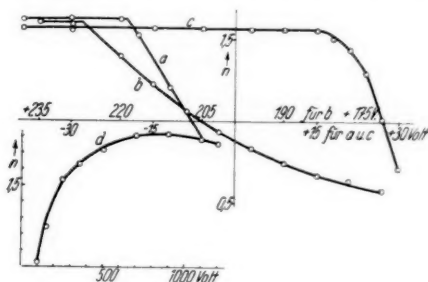


Abb. 2. Gegenspannungskurven an Platin auf Quarz.

a, b, c bei verschieden hoher Aufladung der Platinschicht.

d, n in Abhängigkeit von der Primärenergie bei
— 60 Volt Hilfsspannung

zustrebte. Dieses Verhalten ist durch die mit der Dauer der Bestrahlung zunehmende negative Aufladung der Platinschicht gegenüber ihrer Unterlage bedingt, die die positive Aufladung des gesamten Kreises gegenüber dem Käfig zum Teil wieder aufhebt. Die Platinschicht muß sich ja negativ aufladen, da durch die angelegte positive Hilfsspannung die Sekundärelektronen zurückgehalten werden. Kurve 2, c gibt die Meßergebnisse für verschiedene Hilfsspannungen, bei der die Platinschicht eine negative Aufladung gegenüber ihrer Unterlage hatte.

Bei diesen Messungen zeigte sich, daß die Punkte auf dem geraden Teil der Kurve reproduzierbar waren, während auf dem abfallenden Teil der Kurve aufeinanderfolgende Messungen bei derselben Hilfsspannung voneinander verschiedene Werte ergaben, die für n -Werte > 1 kleiner wurden, bei einem n -Wert < 1 aber größer wurden. Dies erklärt sich dadurch, daß die zur Festlegung eines Meßpunktes nötige Strommenge das Aufladepotential der Platinschicht ändert, das, solange $n > 1$, von Messung zu Messung positiver (oder weniger negativ) und solange $n < 1$, weniger positiv (oder negativer) wird.

Auf dem geraden Teil kann diese Änderung auf den n -Wert sich nicht auswirken, da das Aufladepotential durch die angelegte Hilfsspannung überkompensiert ist, d. h. unabhängig von der momentanen Aufladung der Platinschicht ist dieselbe negativ gegenüber dem Käfig. Auf dem abfallenden Teil ist die Platinschicht positiv gegenüber dem Käfig trotz der angelegten Hilfsspannung, und hier macht sich dann jede Potentialänderung der Schicht in bezug auf ihre Unterlage bei der Ermittlung des Wertes für n in dem oben angegebenen Sinne bemerkbar.

Die so erhaltenen Kurven a , b und c der Abb. 2 zeigen, daß die Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Primärenergie gemessen werden kann, wenn die durch die Emission verursachte Aufladung durch eine entgegengesetzte Aufladung des ganzen Kreises kompensiert wird. Die Geschwindigkeitsangabe der Primärelektronen ist dann genau bis auf das durch eine Meßreihe sich einstellende Aufladepotential, das bei dieser Anordnung aber nicht viel größer als 20 Volt ist. Kurve 2, d gibt die so gewonnene Abhängigkeit des Emissionsfaktors für Platin wieder.

Der abfallende Teil der Kurven läßt keine Rückschlüsse auf die Energieverteilung zu, da die Feldverhältnisse hierbei nicht eindeutig klärbar sind.

Messungen an Selen und Selenphotozellen

Trotz des schlechten Leitvermögens, das die Zellen besitzen, machte sich bei diesen Untersuchungen kein störender Einfluß des hohen Widerstandes auf die Meßergebnisse bemerkbar. Negative Hilfsspannungen erbrachten keine merkliche Erhöhung des Wertes für n gegenüber dem Resultat, das ohne Anlegung eines Hilfsfeldes erhalten wurde. Das Leitvermögen muß demnach so groß gewesen sein, daß der fließende Elektronenstrom keine Potentialdifferenz zwischen bestrahlter Oberfläche und der mit dem Elektrometer E_2 verbundenen Scheibe S hervorgerufen hat, die bei diesen Messungen zu berücksichtigen gewesen wäre. Bei der verwendeten Stromstärke von 10^{-11} Amp. genügt z. B. ein Widerstand der Zelle von 10^9 Ohm, um die Potentialdifferenz kleiner als 0,01 Volt werden zu lassen.

Untersucht wurden mehrere technische *Selenphotozellen*, die alle einen sehr guten Photostrom lieferten. Da alle diese Zellen mit einer metallischen Deckschicht als zweite Elektrode versehen sind, so können als sekundär emittierender Stoff sowohl diese Schicht als das darunter liegende Selen in Betracht kommen, falls es den am letzteren erzeugten Elektronen möglich ist, die Deckschicht noch zu durchdringen. Es war nicht in allen Fällen das Material der Deckelektrode bekannt. In zwei Fällen war es aber bestimmt Gold.

Da sich die Dicke der Deckelektrode auf das Emissionsvermögen tatsächlich auswirkte, wurde dieser Einfluß eingehend verfolgt. Dazu wurde auf glasiges (lichtelektrisch wirksames) Selen, nachdem es vorher ohne Metallbelag untersucht war, Gold in wachsenden Dicken kathodisch aufgestäubt. Die Dicken verhielten sich wie 1:3:5:6:10:90 (das sind die jeweiligen Bestäubungszeiten). Die letzte Goldschicht war so dick, daß noch Licht durchgelassen wurde, denn auch diese Photozelle zeigte noch einen merklichen Photostrom. Alle die so erhaltenen Zellen lieferten einen geringen, voneinander verschiedenen Photostrom, der allerdings nur etwa $\frac{1}{100}$ von dem der technischen Zellen betrug. Auch das Emissionsvermögen der schwarzen (lichtelektrisch unwirksamen) Modifikation des Selen, die durch Umschmelzen aus der glasigen erhalten wurde, sowie einer Schicht, auf die viel Selen aufgestäubt und eine weitere Schicht (glasiges Selen) von der das Selen abgestäubt wurde, ist untersucht worden.

a) Emissionsvermögen in Abhängigkeit von der Primärgeschwindigkeit

Die Ergebnisse werden für die verschiedenen Selen-schichten durch Abb. 3 veranschaulicht. Kurve *a* und *b* zeigen das Verhalten von 2 Selengrundplatten ohne Metallbestäubung, wie sie, mit Deckelektrode versehen, als Selenphotozellen Verwendung finden. Beachtlich ist die gute Übereinstimmung der beiden Kurven. Kurve *c* gehört der schwarzen Modifikation an. Der Emissionsfaktor ist wesentlich kleiner als der des glasigen Selen¹⁾. Dabei fällt auf, daß die Kurvenform des Selen erhalten blieb. Das Kurvenmaximum mit dem sich anschließenden, fast geradlinigen Abfall nach größeren Geschwindigkeiten hin liegt bei Kurve *a* und *b* bei 300 Volt, bei Kurve *c* schon bei 200 Volt, und der lineare Abfall ist bei allen

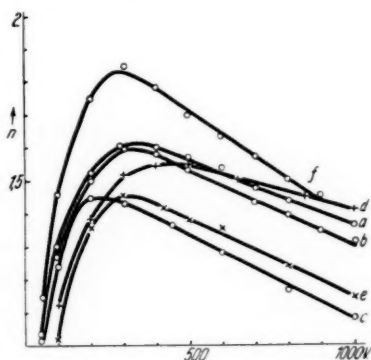


Abb. 3. *n* — in Abhängigkeit von der Primärenergie.

- a* und *b*: glasiges Selen
c: schwarzes Selen
d: glasiges Selen abgestäubt
e: Selen aufgestäubt
f: Eisen

1) S. R. Rao, Proc. Roy. Soc. **128**. S. 57. 1930.

drei Kurven fast parallel. Kurve *d* bringt die n -Werte für eine glatte Schicht, von der Selen abgestäubt und Kurve *e* für eine Schicht, auf die Selen aufgestäubt wurde. Ein Vergleich der Kurve *c* und *e* zeigt, daß sich das Selen in der schwarzen Modifikation niedergeschlagen haben muß. Denn der Unterschied im Verlauf der Kurven zwischen *c* und *e* ist fast derselbe wie zwischen *d* und *a* und *b*. Er beruht im wesentlichen in einer Verschiebung der Kurven und einem flacheren Abfall nach größeren Geschwindigkeiten hin und kann auf die verschiedene Oberflächenbeschaffenheit zurückgeführt werden. Da die Oberflächen bei *a*, *b* und *e*

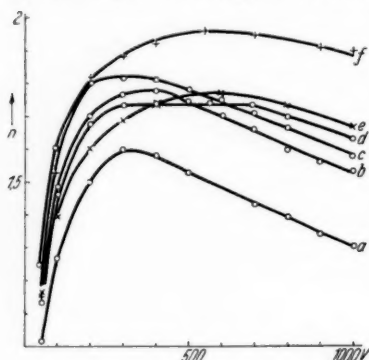


Abb. 4. n in Abhängigkeit von der Primärenergie.

- a*: Selen
- b*: Selen + 1 Sek. Gold
- c*: Selen + 3 Sek. Gold
- d*: Selen + 6 Sek. Gold
- e*: technische Photozelle
- f*: technische Photozelle

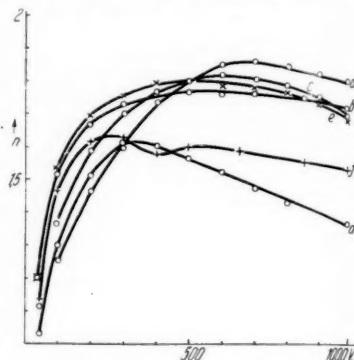


Abb. 5. n in Abhängigkeit von der Primärenergie.

- a*: Selen
- b*: Selen + 5 Sek. Gold
- c*: Selen + 10 Sek. Gold
- d*: Selen + 90 Sek. Gold
- e*: technische Photozelle
- f*: technische Photozelle

vollständig blank und glatt waren, während die Oberflächen bei *d* und *e* mattes Aussehen zeigten, war ein Einfluß der Rauigkeit zu vermuten.

Der aufgefunden Gang der n -Werte für die *technischen Photozellen* und die *Zellen mit verschiedenen dicker Deckelektrode* wird in Abb. 4 und 5 wiedergegeben. Bei den Kurven, die den Dickeneinfluß der Deckelektrode zum Ausdruck bringen, ist ein stetiger Übergang von den Selenkurven (*a*) bis zu der Kurve, die der Photozelle mit der dicksten Deckelektrode (Abb. 5, *d*) zugehört, festzustellen. Zuerst nimmt mit wachsender Dicke das Emissionsvermögen zu für alle Primärgeschwindigkeiten (Abb. 4, *b* und *c*), wobei die Kurvenform erhalten bleibt. Dann fällt für kleinere Primärenergien der Wert von n , nimmt aber für größere Primärenergien weiter zu. Dabei verlagert sich das Maximum von 300 Volt bei Selen nach 700 Volt bei

der dicksten Goldschicht (Abb. 4, *d*, Abb. 5, *b*, *e* und *d*). In beiden Abbildungen bringen die Kurven *e* und *f* die *n*-Werte für technische Photozellen; die Deckelektrode war Gold bei beiden Kurven *e*. Diese Kurven passen sich auch gut dem Verlauf der vorherigen Kurven an, während die Abweichungen bei den Kurven *f* auf die Verschiedenheit der Deckelektrode zurückzuführen ist.

Der hier beobachtete Verlauf zeigt, daß bei dünnsten Deckschichten sich noch deutlich der typische Verlauf der Selenkurve einstellt, während bei den dickeren Schichten immer mehr der Verlauf der Goldkurve hervortritt. Dieser nach relativ dicken Deckschichten hin noch bemerkbare Einfluß des Selen weist auf merkliche Durchlässigkeit dieser Schichten für die sehr langsamen Sekundärstrahlen hin.

Bei der Betrachtung der absoluten Werte von *n* fällt auf, daß die Sekundärstrahlung des Selen diejenige des Goldes und, wie aus der nebenbei festgestellten Kurve *f* in Abb. 3 ersichtlich wird, auch diejenige des Eisens bei mittleren Primärenergien nicht übersteigt.

b) Austrittsgeschwindigkeit

Die Austrittsgeschwindigkeiten wurden mit Hilfe des elektrischen Gegenfeldes untersucht, das hier angewendet werden konnte, da diese

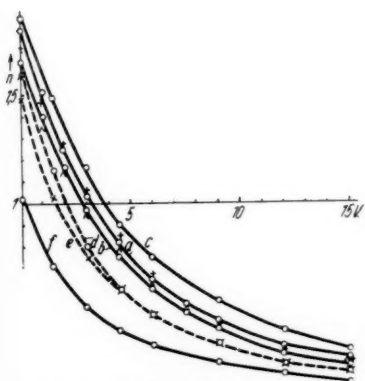


Abb. 6. Geschwindigkeitsverteilung von 0–15 Volt bei 300 Volt Primärenergie.

- a*: Selen + 10 Sek. Gold
- b*: Selen + 90 Sek. Gold
- c*: Eisen
- d*: Phosphor (Cadmium-Selenid)
- e*: geglühtes Grundmaterial
- f*: ungeglühtes Grundmaterial
- + : Selen + 5 Sek. Gold
- Δ : Selen

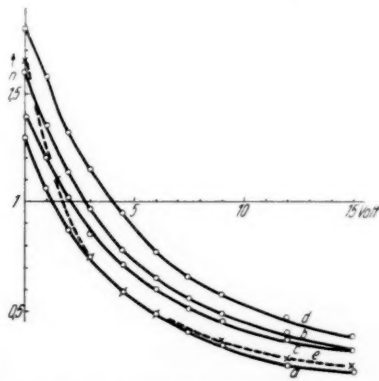


Abb. 7. Geschwindigkeitsverteilung bei verschiedenen Primärenergien.

- a*: Selen bei 100 Volt
- b*: Selen bei 600 Volt
- c*: Selen bei 1000 Volt
- d*: Selen + 90 Sek. Gold bei 1000 Volt
- e*: Phosphor bei 1200 Volt

Schichten keine nicht ableitbaren Aufladungen zeigten. Die Feldverhältnisse waren also eindeutig definiert. Dabei konnten auch bestehende Kontaktpotentialdifferenzen festgestellt werden, deren Größe durch die Lage des Knickes, des Übergangs vom waagerechten zum abfallenden Teil der Kurven bestimmt wird. Für die Selenschichten und Photozellen betrug sie weniger als 0,1 Volt, bei der Stahlplatte 0,3 Volt. Bei den gezeichneten Gegenfeldkurven (Abb. 6 und 7) ist die Kontaktpotentialdifferenz berücksichtigt. Ein Vergleich der Kurven ergibt, daß die Geschwindigkeitsverteilung bei allen Schichten sehr ähnlich ist. Sie weist kleine Verschiedenheiten bei gleicher Primärenergie für die verschiedenen Schichten und für dieselbe Schicht bei verschiedenen Primärenergien auf. Abb. 6 gibt die Gegenfeldkurven von 0—15 Volt für die benutzten Schichten bei festgehaltener Primärenergie von 300 Volt, Abb. 7 dasselbe für verschiedene Primärenergien wieder.

Messungen an Cadmium-Selenid-Phosphoren

Nachdem die Selenzellen keine hervortretenden Eigenschaften des Selens bezüglich der Sekundärstrahlung zeigten, wurde der etwaige Einfluß lichtelektrischer Eigenschaften auf die Sekundärstrahlung noch an Cadmium-Selenidphosphoren verfolgt. Da hier das Selen als Selenid gebunden ist, können keine unmittelbaren Parallelen mit den früheren Selenkurven erwartet werden. Dann besteht die Schicht nicht aus einer zusammenhängenden Masse, sondern aus Pulver von einer Teilchengröße von einem μ , das kataphoretisch auf die Metallunterlage aufgebracht war. Hier war daher mit Rauigkeit der emittierenden Fläche und mit gegenüber den Selenschichten höherer Isolation zu rechnen.

Es wurden zwei Hochdruckphosphore untersucht, über deren spezielle Eigenschaften eine Arbeit von L. Wesch demnächst berichtet wird. Sie waren aus gleichem Grundmaterial, hatten gleiche Kupferzusätze (0,04 Gewichtsprozent) und waren unter genau den gleichen Bedingungen hergestellt. Ihr hauptsächlichster Unterschied bestand in der spezifischen Leitfähigkeit. Es zeigte sich auch im Emissionsvermögen zuerst ein Unterschied. Abb. 8 Kurve *c* gehört dem besser leitenden Phosphor an, Kurve *e* dem schlechter leitenden. Während Kurve *c* jederzeit reproduzierbar war, gelang dies bei *e* nicht. Kurve *e* gibt z. B. den Verlauf während einer einzigen Meßreihe wieder. Der obere Teil wurde erhalten, als die Primärenergie erniedrigt wurde, der untere Teil, als sie gesteigert wurde. Man muß diese Abweichungen auf Aufladeinflüsse zurückführen und zu deren Beseitigung das im ersten Abschnitt beschriebene Verfahren der An-

wendung von Hilfsspannungen benutzen. Wurde der Phosphor gegenüber dem Auffangkäfig auf etwa -50 Volt aufgeladen, dann wurde für n die Kurve d erhalten, die überraschend gut mit Kurve c übereinstimmt. Bei -50 Volt und höheren Gegenspannungen zeigte sich bei diesem Phosphor immer dasselbe Emissionsvermögen, d. h. daß hier die Ableitungsverluste des Phosphors an seine Unterlage von dieser Potentialdifferenz ab gleich der Stromstärke der Sekundärelektronen ist. Aus der Potentialdifferenz von 50 Volt und einer Stromstärke von 10^{-11} Amp. errechnet sich der Widerstand zu $5 \cdot 10^{12}$ Ohm. Der Vergleich dieser Phosphorkurven mit denen der Abb. 4 und 5 zeigt, daß sowohl die Absolutwerte wie der Gang des Sekundärstrahlungsvermögens demjenigen der untersuchten Goldschichten sehr nahe kommt. Das relativ hohe Emissionsvermögen ist möglicherweise der Rauigkeit dieser Stoffe, d. h. einer verhältnismäßig vergrößerten Oberfläche zu verdanken.

Um zu sehen, wie weit hierbei die besonderen Phosphoreigenschaften maßgebenden Einfluß besitzen, wurde das Emissionsvermögen noch an dem reinen, ungeglühten und dem geglühten Grundmaterial untersucht. Teilchengröße und Art der Schichtherstellung waren dieselben wie bei den Phosphoren; beim geglühten Grundmaterial wurden noch die Glühbedingungen eingehalten. Der Unterschied zwischen dem geglühten Grundmaterial (Kurve b) und den Phosphoren ist in der Größenordnung, wie er durch den Kupferzusatz erwartet werden kann. Ob er sich rein mengenmäßig damit vergleichen läßt oder ob daraus noch auf gewisse Zentreneigenschaften geschlossen werden kann, kann auf Grund dieser einen Meßreihe nicht gesagt werden. Untersuchungen an Phosphoren mit wechselndem Kupfergehalt dürften hier Aufschluß bringen.

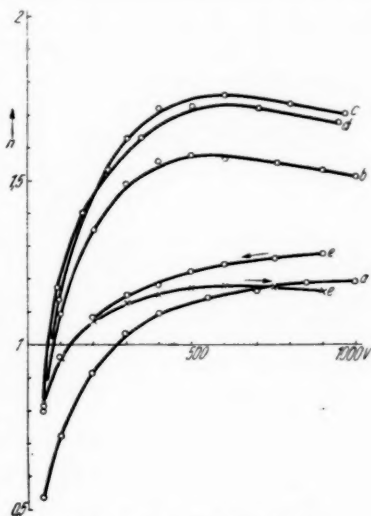


Abb. 8. n in Abhängigkeit von der Primärenergie.

- a: ungeglühtes Grundmaterial
- b: geglühtes Grundmaterial
- c: besser leitender Phosphor
- d: schlechter leitender Phosphor bei -50 Volt Hilfsspannung
- e: schlechter leitender Phosphor ohne Hilfsspannung

Eine sehr erhebliche Verringerung des Emissionsvermögens zeigt die ungeglühte Grundsubstanz (Kurve *a*). Es macht sich also die durch den Glühprozeß verursachte strukturelle Verschiedenheit der Grundsubstanz stark bemerkbar. Dies deutet darauf hin, daß offenbar strukturelle Verschiedenheiten bei Erscheinungen der hier untersuchten Art bisweilen wesentlich größeren Einfluß besitzen können als stoffliche Verschiedenheiten.

Zur Beurteilung der Sekundärelektronengeschwindigkeiten im Falle des Phosphors wurden Gegenfeldmessungen am besser leitenden Phosphor, am ungeglühten und geglühten Grundmaterial, die beide wider Erwarten ausreichende Leitfähigkeit besaßen, durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen Abb. 6 und 7. Zwischen diesen Schichten besteht kein wesentlicher Unterschied in der Verteilung. Die relative Verteilung bei dem Phosphor (*d*) und dem ungeglühten Material (*f*) ist dieselbe, denn die Kurve *f* läßt sich durch Multiplikation in die Kurve *d* überführen. Die Kurve des geglühten Grundmaterials (*e*) verläuft ab 4,5 Volt mit der Kurve *d* zusammen. Gegenüber den anderen Kurven fällt der anfänglich steilere Abfall auf, der zum Ausdruck bringt, daß hier die kleineren Voltgeschwindigkeiten (bis 2 Volt) stärker vertreten sind.

Zusammenfassung

1. Im ersten Abschnitt wurde der Einfluß der Isolationsfähigkeit von Stoffen auf die Meßergebnisse an Platin, das auf geschmolzenem Quarz aufgestäubt war, untersucht, und gefunden, daß negative Hilfsspannungen die Wirkung der Aufladung kompensieren und daher einwandfreie *n*-Werte liefern können. Es kann mit der verwendeten Anordnung das Emissionsvermögen in Abhängigkeit von der Primärenergie gemessen werden, während Geschwindigkeitsangaben aus Gegenfeldmessungen an hochisolierenden Stoffen damit nicht erhalten werden können.

2. Im zweiten Abschnitt wurden Selen in verschiedenen Modifikationen und Selenphotozellen, bei denen die Dicke der Deckelektrode in Verhältniszahlen bekannt war, untersucht. Es wurde bei Selen ein Modifikationseinfluß gefunden und gezeigt, daß sich Selen, von glasigem Selen abgestäubt, in der schwarzen Modifikation niederschlägt. Der Dickeneinfluß der Deckschicht wurde systematisch verfolgt und ergab neben einer Vergrößerung des Emissionsvermögens bei nicht zu großen Dicken einen steten Übergang von der Selenkurve zu der des Goldes. Die Gegenfeldmessungen zeigen, daß die relative Verteilung bei allen untersuchten Schichten und für alle Primärenergien fast gleich ist. Ein Einfluß lichtelektrischer Eigenschaften auf das

Emissionsvermögen und auf die Geschwindigkeitsverteilung trat nicht deutlich hervor.

3. Im dritten Abschnitt wurden Cadmium-Selenidphosphore untersucht. Trotz sonstiger verschiedener Eigenschaften verhielten sich diese Schichten Elektronenbeschuß gegenüber gleich. Die Ergebnisse, die am ungeglühten und geglühten Grundmaterial gewonnen sind, zeigen, daß der Glühprozeß auf das Emissionsvermögen sich stärker ausgewirkt hat als der Kupferzusatz. Auch hier zeigen alle Schichten große Ähnlichkeit der relativen Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Becker, dem Leiter des Philipp-Lenard-Instituts der Universität Heidelberg, danke ich für Anregung zu dieser Arbeit und deren stete Förderung.

Herrn Prof. Dr. L. Wesch danke ich für die bereitwillige Herstellung und Überlassung der im 3. Abschnitt untersuchten Schichten. Die benutzten Selenzellen sind Herrn Prof. Becker in dankenswerter Weise von der S. A. F. Nürnberg zur Verfügung gestellt worden.

Heidelberg, Philipp-Lenard-Institut der Universität.

(Eingegangen 17. April 1941)

**Lichtelektrische Leitfähigkeit
von Zinksulfidkupferphosphoren
unter der Einwirkung von α -Strahlen¹⁾**

Von Franz-Rudi Lappe

(Mit 10 Abbildungen)

Die Untersuchung der heute in weiten Gebieten bewährten Phosphore erstreckt sich nicht nur auf optische Beobachtungen, sondern bedient sich mit Erfolg vor allem auch der *elektrischen Methoden*, wodurch die Leuchtstoffe andererseits auch eine Erweiterung ihrer praktischen Benutzung nach der elektrischen Seite hin erfahren können. Diese besitzen den Vorzug, sich im Vergleich zu den optischen Methoden oft leichter, schneller und bisweilen empfindlicher durchführen zu lassen, wobei dann rückwärts Schlüsse auf das optische Verhalten gezogen werden können, da schon mehrfach in gewisser Hinsicht ein weitgehender paralleler Verlauf zwischen beiden festgestellt werden konnte²⁾. Dieses Verfahren hat sich u. a. beim Verfolgen einer speziellen Frage am Zinksulfidkupferphosphor (ZnSCu) schon gut bewährt: An durch α -Strahlen zerstörten ZnSCu -Phosphoren fand F. Goos³⁾ als Folge der Zerstörung u. a. eine Zunahme der bei diesem Phosphor schon besonders gut ausgeprägten Tilgung. Statt der optischen Messung wurde zur Untersuchung dieser neuen Erscheinung die Änderung der *Dielektrizitätskonstanten* im hochfrequenten Schwingungskreis als Folge der Belichtung benutzt, wobei auf rein elektrische Weise auch das optische Verhalten zu erfassen war. Es ergab sich die bisher unbekannte Tatsache, daß *mit wachsendem Zerstörungsgrad eine lineare Zunahme der Tilgungswirkung* auftrat. In diesem Zusammenhang wurde schon vermutet, daß der *Sekundärstrom*, d. h. die Leitfähigkeit

1) D. 16.

2) Vgl. dazu P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, Handb. d. Exp.-Phys. Bd. XXIII; B. Gudden u. R. W. Pohl u. ihre Schule, I. Herweg, Ztschr. f. Phys. 16. S. 23 und 29. 1923; B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, Struktur der Materie, Bd. VIII. 1928; F. Goos, Ann. d. Phys. [5] 34. S. 77. 1939.

3) F. Goos, Ann. d. Phys. [5] 34. S. 87—90. 1939; [5] 37. S. 76ff. 1940.

unter angelegter Spannung bei Belichten ein ähnliches Verhalten zeigen würde. Um dies zu untersuchen, wurde vorliegende Arbeit durchgeführt.

Versuchsanordnung

Die benutzten Phosphore wurden in *Leitfähigkeitszellen* untersucht, die folgendermaßen beschaffen waren (Abb. 1a): In einem runden Hartgummikörper *K* war eine Metallplatte *M* eingelassen, auf die in dünnster Schicht der Phosphor *P* aufgesiebt wurde; als Deckelektrode diente ein platinbestäubtes Glasplättchen *G*, dessen Bestäubung noch um den Rand herum auf die Oberseite reichte, wo mittels eines Stanniolblättchens der Kontakt abgenommen werden konnte. Die durch Siegellack gekittete Zelle konnte über einen Pumpstutzen *S* evakuiert werden, dessen unteres Ende in ein Kühlgefäß mit flüssiger Luft zu stecken war. Als α -Strahlquelle wurde statt eines konstanten Radiumpräparates, das naturgemäß immer nur in geringer Stärke vorhanden sein könnte, in die jeweilige Zelle gut getrocknete *Emanation* eingefüllt, die einer Emanationspumpe entnommen worden war. Nach Evakuieren der Gesamtanordnung und Schließen des Hähnhens *H₂* konnte die Emanation durch Kühlen mit flüssiger Luft im Ansatzröhrchen kondensiert und nach Schließen von *H₁* die Zelle von der Pumpe getrennt werden. Es ist auf diese Weise möglich, den Phosphor erst im unzerstörten Zustand zu untersuchen und dann die Wirkung der in einem bestimmten Zeitpunkt durch *H₂* eingelassenen Emanation (nach vorherigem Entfernen der Kühlung) zu verfolgen.

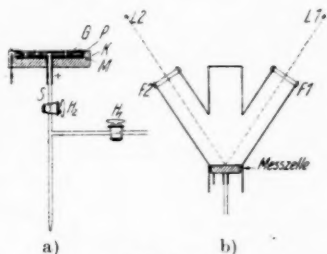


Abb. 1.

a) Meßzelle, b) Belichtungsanordnung

Die Zelle wurde in einem Belichtungsrohr mit zwei angesetzten schrägen Stützen (Abb. 1b) gehalten, durch welche der Phosphor gleichzeitig erregt und getilgt werden konnte. Als erregende Lichtquelle *L₁* diente eine 100 Watt-Lampe in einem Abstand von 27 cm von der Phosphoroberfläche (mit dazwischen geschobenem Erregungsfilter *F₁*), als tilgende Lichtquelle *L₂* eine 60 Watt-Lampe in 34 cm Entfernung (mit entsprechendem Tilgungsfilter *F₂*). Die belichtete Fläche hatte eine Größe von etwa 5 cm².

Die bei Belichten auftretenden Ströme wurden mit einem *Spiegelgalvanometer*, dessen Empfindlichkeit 10⁻⁹ Amp./mm/m betrug, nachgewiesen.

Messungen

a) Zelleneigenschaft

Am hochisolierenden ZnSCu-Phosphor bereitet es zunächst einige Schwierigkeiten, den bei Belichten auftretenden *Sekundärstrom*¹⁾ nachzuweisen. Ströme bequemer Größenordnung erhält man erst dann, wenn man die benutzte Schicht außerordentlich dünn herstellt, so daß das Licht praktisch die *gesamte Schichtdicke voll durcherregen* kann²⁾. Damit erzielt man einmal sehr hohe Feldstärken, zum anderen rührt die Leitfähigkeitserhöhung bei Belichten, die sich im Sekundärstrom äußert, von der *gesamten* zwischen den Elektroden liegenden Phosphorschicht her (Längsfeldbelichtung), im Gegensatz zur Quersfeldbelichtung (z. B. Kammzellen), wo nur ein Teil des Materials zum Strom beiträgt. Die Zelle ist demnach als einfache *Widerstandszelle* (vgl. Selenzelle) anzusprechen. Wird die Schicht zu dick gemacht, so ist dem durch das Licht verkleinerten Widerstand des erregten Schichtteils noch ein weniger stark erregter oder sogar ganz unerregter Teil in Serie geschaltet, der praktisch isoliert, so daß eine Widerstandsverkleinerung im belichteten Teil nicht bemerkt werden kann (ausgenommen sind hier die meist viel kleineren, nur am Elektrometer nachweisbaren Primärströme). Nach Lenard³⁾ wird nur eine Schicht von höchstens 0,014 mm Dicke voll durcherregt. In dieser Größenordnung ist auch die Dicke der hier verwendeten Schicht.

Allerdings ist die Bereitung dieser Schicht ziemlich schwierig, doch gelingt es nach einiger Übung ohne weiteres, einwandfreie dünnste Schichten herzustellen. Der trockene Phosphor wurde durch ein Stoffsieb auf das Metallplättchen aufgestreut. Es mußte dabei besonders auf genaue Parallelstellung der beiden Plättchen geachtet werden, um eine gleichmäßig dünne Schicht und guten Kontakt zu gewährleisten sowie andererseits Kurzschlußgefahr ausschalten zu können.

b) Unzerstörter Phosphor

Zunächst seien die Messungen am unzerstörten Phosphor gegeben, die das allgemeine Verhalten zeigen und als Grundlage für die Verfolgung der bei der Zerstörung auftretenden Änderungen dienen sollen. Viele dieser Eigenschaften sind schon bekannt⁴⁾.

1) Vgl. B. Gudden, Ztschr. f. Phys. 8. S. 156. 1928.

2) F. Goos, Ann. d. Phys. [5] 34. S. 85. 1939.

3) P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomasehek, Handb. d. Exp.-Phys. Bd. XXIII, S. 162.

4) B. Gudden u. R. W. Pohl und ihre Schule; vgl. F. Goos, a. a. O.

Als erstes wurde der *Dunkelstrom* in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gemessen und ein stark exponentieller Anstieg des Stromes mit zunehmender Spannung festgestellt.

Die *Stromspannungsabhängigkeit bei Belichten* mit den die Phosphoreszenz des ZnScu-Phosphors erregenden kurzen Wellen zeigt einen noch stärkeren exponentiellen Verlauf. Dabei ist der Anstieg des Stromes steiler, wenn man die Spannung von Null aus steigert, als wenn man umgekehrt von höheren zu niedrigeren Spannungen übergeht¹⁾, was als Folge einer wegen Polarisierung auftretenden Gegenspannung bzw. als Ermüdungserscheinung infolge zunehmenden Mangels an Elektrizitätsträgern anzusprechen ist.

Die Messungen beim Belichten mit Filtern verschiedener Wellenlängen ergaben einen Stromanstieg um etwa das 1000fache gegenüber dem Dunkelwert, mit einem *Maximum der Erregung* im blauen

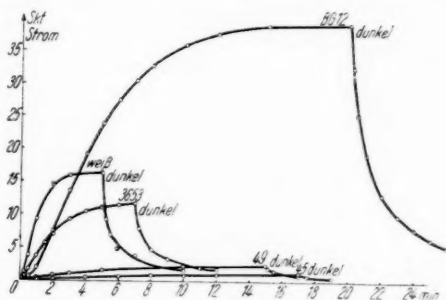


Abb. 2. An- und Abklingen des Sekundärstroms bei verschiedenen Wellenlängen

Spektralgebiet (Abb. 2). Ein besonders geeignetes Filter (BG 12 von Schott, in 4 mm Dicke) erzielte einen mehr als zweimal so großen Ausschlag als weißes Licht der gleichen Lichtquelle. Der Strom betrug bei der gerade benutzten Zelle, belichtet mit BG 12, bei einer Spannung von 100 Volt rund $8 \cdot 10^{-7}$ Amp. Daß durch das Blaufilter trotz geringerer Intensität eine wesentlich stärkere Erregung hervorgerufen wird, hat seinen Grund darin, daß ungefiltertes Licht auch alle tilgenden Wellenlängen enthält, die ein Verkleinern des Stroms bewirken. Filter Nr. 3653 enthielt neben dem erregenden Blau noch viel Rot. Nr. 49 und 45 waren Gelatinefilter mit Wellenlängen nahe der langwelligen Erregungsgrenze. Bei einer Wellenlänge größer als $550 \text{ m}\mu$ konnte keine Erregung mehr festgestellt werden. Die *Ankling-*

1) Vgl. F. Goos, a. a. O. S. 86.

geschwindigkeit nimmt naturgemäß mit der Intensität der Erregung zu, weshalb auch die Kurve des weißen Lichtes den steilsten Anstieg aufweist.

Bei *mehrmaligem Erregen* und anschließendem Abklingen unmittelbar hintereinander zeigte sich, wie bekannt, daß das erste Anklingen verhältnismäßig träg verlief, das zweite rascher, daß dann aber keine Steigerung der Anklinggeschwindigkeit mehr erreicht werden konnte. Weiter konnte noch festgestellt werden, daß die Erregung *bei zunehmender Spannung eine Abnahme der Trägheit des Anklingens* zur Folge hatte, während das Abklingen, wie aus den Kurven ersichtlich, bemerkenswert konstant war.

Die Intensitätsabhängigkeit des lichtelektrischen Stroms ist nicht linear, sondern geht mit wachsender Intensität einem Sättigungswert entgegen, ein Verlauf, wie er bei inneren lichtelektrischen Vorgängen, besonders beim Sekundärstrom immer auftritt. Bei mehrmaligem Erregen wurde nicht mehr das gleiche Maximum der Stromstärke erreicht, es zeigten sich *Ermüdungserscheinungen*. Diese traten auch auf, wenn der Phosphor nur einmal, aber sehr lange erregt wurde. In beiden Fällen nahm der Ausschlag langsam ab, blieb aber nach einiger Zeit konstant. Nur nach längerem *Ausruhen* wurde dann wieder der ursprünglich größte Wert gefunden, eine Tatsache, die bei den Messungen unbedingt genau beachtet werden muß; denn reproduzierbare Ergebnisse sind erst zu erhalten, wenn alle Ermüdungen ausgeschaltet werden, was also nur durch Erholung des Phosphors zu erreichen ist.

Die *Tilgung* trat von $550\text{ m}\mu$ ab auf und war im Ultrarot bei einer Wellenlänge von $900\text{ m}\mu$ noch von wenig vermindertem Einfluß; sie reicht noch weiter ins Ultrarot hinein. Der Meßvorgang war folgender: Der Phosphor wurde in der oben beschriebenen Meßanordnung (Abb. 1 b) durch ein erregendes (Blau-) Filter belichtet (L_1), bis er so weit angeklungen war, daß sich ein konstanter Stromwert eingestellt hatte. Zusätzlich wurde er dann durch eine tilgende Wellenlänge bestrahlt (L_2). Die Tilgungswirkung auf den Sekundärstrom, d. h. die Abnahme des Stroms bei zusätzlicher Rotbelichtung erfolgt mit ausgeprägter *Trägheit*, wie Abb. 3 a beweist, es dauert etwa 5 Minuten, bis der Tiefstwert erreicht ist. Die prozentuale Abnahme dieses Wertes gegen den Ausgangswert wird als Maß für die Größe der Tilgung benutzt. Bei Ausschalten des tilgenden roten Lichtes geht der Strom nur sehr langsam wieder auf den ursprünglichen Wert hinauf, so daß er nach 5 Minuten erst um rund 75% dieser Abnahme wieder angestiegen ist.

Ein Beispiel für die Tilgungswirkung auf den abklingenden Phosphor geben die Kurven *b* und *c* der Abb. 3. Kurve *b* zeigt die normale Abklingung des Stroms nach Verdunkeln des vorher erregten Phosphors, analog dem Abklingen der Phosphoreszenz. Eine Rotbelichtung ruft erst einen kurzen Anstieg, dann weiteren raschen Abfall gegen den Dunkelwert hervor. Der Anstieg ist eine Folge der neben der Tilgung noch vorhandenen, bei ZnSCu geringfügigen optischen *Ausleuchtung*, die sich also auch elektrisch äußert. Kurve *c* gibt eine Abklingkurve, bei welcher nach Schluß der Erregung sofort

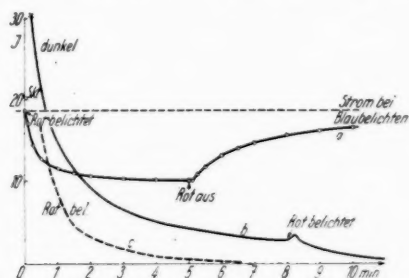


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Tilgungswirkung *a* bei dauerndem Blaubelichten; *b* bei der Abklingung

rot belichtet wurde. Naturgemäß erfolgt dann der Abfall von vornherein wesentlich schneller, nach 6 Minuten Tilgung ist praktisch der Dunkelwert wieder erreicht.

Die *Spektralabhängigkeit der Tilgung* ist im beobachteten Bereich von $600\text{--}900\text{ m}\mu$ durch einen nahe konstanten Wert von etwa 60 bis 70% ausgezeichnet. Dies Ergebnis ist allerdings, da nicht auf gleiche tilgende Intensität bezogen, noch von der verschiedenen Durchlässigkeit der benutzten Filter beeinflusst. Bei $550\text{ m}\mu$ setzt die Erregung ein; infolgedessen kann von hier ab keine Tilgungswirkung mehr gemessen werden. Nach Lenard steigt die Tilgung noch gegen das kurzwellige Gebiet stark an¹⁾. Für den von uns beabsichtigten Vergleich von unzerstörten und zerstörten Phosphoren genügen die vorliegenden relativen Feststellungen.

Ebenso wie die Erregung nimmt auch die Tilgung mit der Intensität des Lichtes zu und nähert sich einem *Sättigungswert*. Zu erwähnen ist noch, daß bei einem stark erregenden Filter (BG 12) bei gleichzeitiger Tilgung die Stromabnahme prozentual durchweg wesentlich

1) Vgl. Handb. d. Exp.-Phys. Bd. II, S. 784, Tabelle 112; S. 803, Abb. 165.

größer ist als bei einem schwach erregenden Filter nahe der Erregungsgrenze. Das hat wohl seine Ursache darin, daß bei diesem Grenzfilter von vornherein die tilgende Wirkung gegenüber der erregenden schon beträchtlich ist, so daß eine zusätzliche Tilgung weniger wirksam sein kann.

c) Zerstörung durch α -Strahlen

Die vorhergehend beschriebenen Messungen sollen als Grundlage für die nun folgenden dienen, bei denen der Einfluß der α -Strahlung untersucht werden soll. Welche Erscheinungen treten beim Einlassen

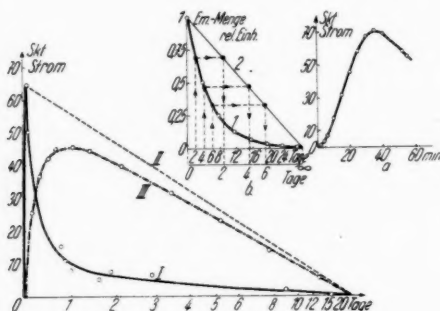


Abb. 4. Stromerregung durch die α -Strahlung der Emanation

der im Kühlröhrchen vorhandenen Emanation durch das Hähnechen H_2 in das Meßgefäß auf? Der zunächst minimale Dunkelstrom steigt sofort nach *Einlassen der Emanation* stark an und erreicht nach kurzer Zeit (etwa 30 Minuten) einen Höchstwert, um dann langsam wieder abzunehmen (Abb. 4a). Die α -Strahlen bewirken also erwartungsgemäß wie kurzwelliges Licht eine *elektrische Erregung* des Phosphors, wie sie optisch ja bekannt ist (radioaktive Leuchtfarben); gleichzeitig beginnen sie aber mit der Zerstörung der Phosphoreszenzzentren. Der durch die α -Strahlung hervorgerufene Strom muß also schneller absinken als es dem Zerfall der Emanation und damit der Abnahme der α -Teilchen entsprechen würde. Dies geht auch eindeutig aus den Ergebnissen der Messungen hervor. Wenn keine Zerstörung vorhanden wäre, müßte der Stromabfall und damit die Lumineszenz der Abnahme der von ihrer Muttersubstanz getrennten, zerfallenden Emanation parallel gehen. Um den tatsächlichen Verlauf klarer mit der jeweils vorhandenen Emanationsmenge und damit der Zahl der einwirkenden α -Teilchen vergleichen zu können, ist die *exponentielle Zerfallskurve*

in eine Gerade verwandelt worden, was natürlich eine entsprechende Verzerrung des Zeitmaßstabes zur Folge hat. Dieses Verfahren ist in der Nebenkurve *b* der Abb. 4 dargestellt: Der Zerfallskurve *I* ist entsprechend der Halbwertszeit der Emanation in relativem Maß gezeichnet; in jeweils 3,83 Tagen zerfällt diese immer auf die Hälfte des vorhergehenden Wertes, wobei natürlich der Zeitmaßstab der Abszisse linear ist. Nun wird zur Vereinfachung der Darstellung die Kurve *I* in die Gerade *2* umgewandelt, die vom Beginn der Zerfallskurve auf der Ordinate zu einem beliebigen Abszissenwert (der nur von der Wahl der Abbildungsgröße abhängt) gezogen wird. Jetzt gehört natürlich zu gleichen Ordinatenwerten beider Kurven der gleiche Zeitpunkt, es wird demnach die Zeiteinteilung von Kurve *2* geändert werden müssen derart, daß koordinierende Punkte auf *1* und *2* dieselbe Zeitmarke erhalten, wie es in der Abbildung an drei Beispielen dargelegt ist. Dies hat natürlich zur Folge, daß der erste Teil des Zeitmaßstabes stark auseinandergezogen wird, nachher aber mehr und mehr zusammenschrumpft, so daß die Eimmündung der Geraden in die Abszisse dann dem Zeitwert ∞ entspricht. Die gesamte Emanationsmenge bis zur Zeit ∞ emittiert dieselbe Zahl von α -Teilchen wie ein konstantes Radiumpräparat (bei dem die Emanationsmenge also konstant bleibt) in einer entsprechend viel kürzeren Zeit, wobei dann für letzteres das Zeitmaß der Abszisse wieder gleiche Intervalle besitzen würde. D. h. gleich lange Intervalle auf der Abszisse entsprechen also immer der gleichen Zahl von ausgesandten α -Strahlen. Diese Darstellungsart hat also den Vorzug, daß sie den unmittelbaren Vergleich mit der Wirkung einer konstant bleibenden Strahlung (wie im Falle der Verwendung eines Radiumpräparats) zuläßt, was später noch benutzt werden soll und womit auch der Zusammenhang mit der vorhergehenden Arbeit gegeben ist.

In der Hauptfigur der Abb. 4 ist dieser Zeitmaßstab angewendet; die gestrichelte Gerade *II*, die also lediglich den Emanationszerfall darstellt, entspräche dann der Stromabnahme ohne Zerstörung von Phosphoreszenzzentren. Der tatsächlich gemessene Verlauf des Abfalls des nur durch die α -Strahlung hervorgerufenen Stroms ist in Kurve *I* wiedergegeben. Man sieht, daß der Erregungsstrom anfänglich außerordentlich stark absinkt, daß also der weitaus größte Teil des Rückgangs schon am ersten Tage erfolgt (über 80% Abnahme!), während die zusätzliche Abnahme in der folgenden Zeit wesentlich geringer ist. Dies drückt sich auch in der Kurve *III* aus, welche die Differenz zwischen dem theoretischen Abfall (ohne Zerstörung) und dem tatsächlichen darstellt; diese Differenz besitzt demnach zu Beginn der Zerstörung ein Maximum.

Verglichen mit optischen Befunden ist dieser steile Abfall nicht allein aus der zerstörenden Wirkung der α -Strahlen zu erklären; die Abnahme der Helligkeit erfolgt lange nicht in so starkem Maße wie der Stromrückgang. Dieses im einzelnen noch nicht ganz durchsichtige Verhalten zeigt jedenfalls, daß auch bei der α -Erregung keine einfache Proportionalität von erregender Intensität und Stromstärke vorhanden ist, wie dies auch für die Lichterregung nachgewiesen ist.

In Abb. 5 ist der Stromverlauf (bei einem anderen Phosphor) während der Zerstörung in einer Kurve mit der oben besprochenen Abszisseneinteilung aufgetragen. Kurve I zeigt den Strom ohne Belichten, der nur von der α -Strahlerregung hervorgerufen ist (vor Einlassen der Emanation war keine Dunkelfähigkeit vorhanden).

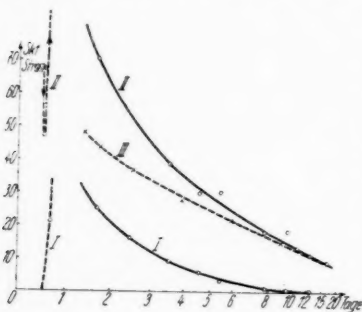


Abb. 5. Lichteinfluß
im Lauf der Zerstörung

Nach steilem Anstieg — das Maximum wurde nicht beobachtet — fällt die Stromkurve wieder wie bei dem zuvor besprochenen Phosphor schnell ab. Kurve II gibt den Stromverlauf wieder, der bei *zusätzlichem Belichten* durch Blaufilter erzeugt wird. Nach dem zunächst merkwürdigen raschen Absinken des Stroms beim Einfüllen der Emanation, über dessen Ursache noch berichtet wird, zeigt sich ein sehr starkes Anwachsen des Belichtungssekundärstroms, dessen

Höchstwert weit über dem Meßbereich der Instrumentenskala liegt und der erst einen vollen Tag nach Einfüllen der Emanation einen meßbaren Wert ergab. In Kurve III ist die Differenz zwischen dem Gesamtstrom bei Belichten und dem durch die α -Strahlen hervorgerufenen Strom gezeichnet, die also dem *zusätzlichen Erregungsanteil* des blauen Lichtes entspricht. Dieser reine Belichtungsstrom fällt erst rascher, dann etwas langsamer mit wachsender Zerstörungswirkung ab, verläuft aber *praktisch nahezu linear*, d. h. mit wachsender Zerstörungswirkung steigt der Zerstörungseinfluß auf den Belichtungsstrom nahezu proportional an.

Über die *Tilgung* gibt die zusätzliche Belichtung mit längeren Wellen Aufschluß. Der Erwartung entsprechend äußert sich auch im hier untersuchten Sekundärstrom der mit der Zerstörung anwachsende Tilgungseinfluß. Wie Abb. 6 zeigt, *steigt die Tilgung auf den Sekundär-*

strom — hier wieder ausgedrückt in Prozent der Abnahme des Erregungsstroms — mit der Zerstörungswirkung linear an; die Abszissen-
teilung ist wie oben durchgeführt. Interessanterweise wird durch dieses
Anwachsen der Tilgung *keine Wellenlänge besonders ausgezeichnet*, alle
Tilgungswellenlängen sind davon in gleicher Weise betroffen, d. h.
die Kurven für verschiedene Filter steigen parallel zueinander an.
Der Übersichtlichkeit halber sind nur 4 Filter herausgegriffen. Für
UG 6 (Ultrarot) wächst beispielsweise der Tilgungseinfluß von 19%
im unzerstörten Zustand auf etwa 35% an, als Folge der Einwirkung
einer Emanationsmenge von anfangs größenordnungsmäßig 5 mg
Ra-Äquivalent während nur 18 Tagen Einwirkungsdauer; ent-
sprechend steigt der Einfluß bei OG 2 von 39% auf etwa 58% an.
Demgemäß sind natürlich die Spektralverteilungskurven der Tilgung

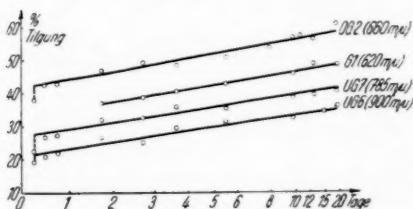


Abb. 6. Tilgungseffekt des Sekundärstroms
in Abhängigkeit von der Zerstörung

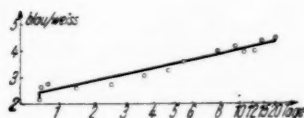


Abb. 7. Quotient Blau/Weiß
als Maß des Tilgungseffekts
des Sekundärstroms

im Laufe der Zerstörung einfach parallel nach größeren Tilgungs-
prozenten verschoben.

In der ersten Arbeit über den *Tilgungseffekt*¹⁾ war rein relativ
als Maß für den Tilgungseinfluß der Vergleich zwischen der Wirkung
einer gut erregenden Wellenlänge eines Blaufilters mit der
Dielektrizitätskonstantenänderung beim Weißbelichten, also eines
Spektralgemisches, das neben Blau noch die tilgenden langen Wellen
enthält, durchgeführt. Dieser *Quotient Blau/Weiß* erwies sich für den
Einblick als besonders günstig, denn er gestattet in einem klaren
Zusammenhang die an verschiedenen Zellen gewonnenen Ergebnisse
in einer Kurve aufzuzeichnen. *Bemerkenswerterweise stimmen damit
unsere am Sekundärstrom mit einer ganz anderen Meßmethode gefundenen
Daten in ihrem Verlauf völlig überein.* Um den Zusammenhang mit der
erwähnten Arbeit zu erhalten, wurde auch hier der Quotient Blau/Weiß
bestimmt, der tatsächlich ebenfalls den dort gefundenen linearen
Verlauf aufweist (Abb. 7). Somit kann zusammenfassend festgestellt

1) F. Goos, Ann. d. Phys. [5] **37**, S. 84. 1940.

werden, daß die mit zwei verschiedenen elektrischen Methoden bestimmte Tilgung im beobachteten Bereich linear mit der Zerstörung des ZnSCu-Phosphors anwächst. Daraus ist wohl, ohne weiteres zu folgern, daß das optische Verhalten, das ja weitgehend parallel dem elektrischen verläuft, dieselbe Gesetzmäßigkeit besitzt.

Wie schon früher durch E. Streck¹⁾ sowohl bei optischen Messungen wie auch an Beobachtungen der Dielektrizitätskonstantenänderung festgestellt wurde, nimmt mit wachsender Zerstörung die *Abklinggeschwindigkeit* beträchtlich zu, wie aus den Halbwertszeiten der Abklingung bzw. der Anklingung zu ersehen ist. Dort wurde schon diese auffallende Veränderung in Zusammenhang mit dem bei der Zerstörung ausgeschiedenen freien Zink gebracht, das den Übertragungsmechanismus der Energie beeinflusst. *Unsere Messungen am Sekundärstrom bestätigen völlig diese Befunde*; auch hier ist genau

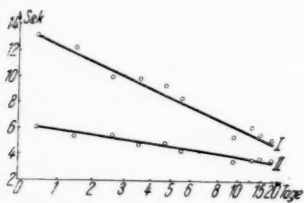


Abb. 8. Halbwertszeiten der Abklingung im Verlauf der Zerstörung. I Ohne Tilgung, II Mit Tilgung

die Geschwindigkeit der Tilgungswirkung wesentlich gewachsen²⁾.

Dieses Verhalten deutet ebenso wie das Anwachsen der Tilgungswirkung klar darauf hin, daß, wie schon bei der vorhergehenden Untersuchung gefolgert wurde, durch die Zerstörung ein Anwachsen einer langwelligen Absorptionsbande stattfindet, welche sowohl das Maß der Tilgung wie auch deren Einwirkungsgeschwindigkeit vergrößert.

d) Druckabhängigkeit

Wie schon oben erwähnt, tritt beim Einlassen von Emanation in die Meßzelle ein zunächst unerklärlicher Sprung in der Leitfähigkeit im Dunkeln wie auch beim Belichten auf (vgl. Abb. 5). Es war zu vermuten, daß hier keine Einwirkung der α -Strahlen vorlag, sondern daß es sich um eine Beeinflussung durch das Gas Emanation und etwaige

1) E. Streck, Ann. d. Phys. [5] **34**. S. 101—105. 1939.

2) F. Goos, a. a. O. S. 85.

Begleitgase selbst handelte. Diese Frage wurde in der Weise geprüft, daß ein nicht strahlendes Edelgas (um jede etwaige Reaktion auszuschalten), in diesem Fall Krypton, unter meßbarer Änderung des Gasdruckes in die Zelle eingefüllt und sein Einfluß auf die Stromstärke gemessen wurde.

Die Zelle selbst wurde etwas abgeändert; sie war durch ein zweites dickes Glasplättchen luftdicht abgeschlossen, so daß ein Zusammendrücken der Phosphorschicht durch das platinbestäubte Plättchen als Folge des Atmosphärendrucks und somit eine Verminderung ihres elektrischen Widerstandes beim Evakuieren ausgeschlossen war. Die Zelle konnte mit einer Ölpumpe bis zu einem Druck von 0,5 mm ausgepumpt werden. Außerdem war sie mit einer Stahlflasche mit Krypton verbunden. Durch ein angebrachtes Kühlgefäß mit flüssiger Luft wurde die evakuierte Zelle und das Edelgas gut getrocknet, so daß, was wesentlich ist, kaum Spuren von Wasserdampf mehr im Phosphor adsorbiert sein konnten.

In Abb. 9 ist das Ergebnis der Beobachtungen bei zwei verschiedenen Spannungen aufgezeichnet. Der blaubeleuchtete Phosphor ändert als Folge des jeweils herrschenden Edelgasdruckes seine Leitfähigkeit derart, daß der Belichtungsstrom mit wachsendem Druck

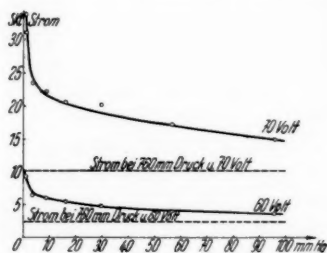


Abb. 9. Druckabhängigkeit des Belichtungsstroms bei Kryptonfüllung

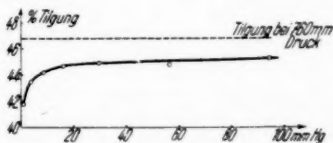


Abb. 10. Druckabhängigkeit der elektrisch bestimmten Tilgung

beträchtlich gegen den Endwert bei Atmosphärendruck abfällt. Um große Ströme zu erhalten, ist es demnach zweckmäßig, bei gutem Vakuum zu arbeiten. Früher wurde schon festgestellt, daß Feuchtigkeitseinflüsse sich nachteilig auf die Ausbildung von Belichtungsströmen auswirken, weshalb die Leitfähigkeitsmessungen im Vakuum bei guter Trocknung durchgeführt wurden. Die Verbesserung des Belichtungseinflusses auf den Strom wurde dabei nur auf die Entfernung der Feuchtigkeit zurückgeführt. Darüber hinaus ergibt sich bei uns noch ein beträchtlicher Einfluß des Gasdruckes, so daß also Trocknen allein nicht ausreicht, um maximale Ströme zu erhalten. Natürlich

ergibt sich auch bei Füllung mit trockener Luft der abnehmende Strom mit wachsendem Druck. Damit ist der Kurvensprung in Abb. 5 einwandfrei erklärt als Wirkung des gerade herrschenden Gasdrucks der Emanation und ihrer etwaigen Begleitgase. Es wäre im Extremfall dann selbstverständlich zu erwarten, daß die zerfallende Emanation und der damit abnehmende Gasdruck wieder eine entsprechende Leitfähigkeitszunahme hervorrufen müßte.

Eine weitere neue Erscheinung war noch zu beobachten, daß nämlich mit *geringerem Gasdruck die Tilgung abnimmt*, wie in Abb. 10 dargestellt ist. Dieser Verlauf ist einigermaßen merkwürdig und ohne gekünstelte Annahmen nicht ohne weiteres zu erklären. Der in Abb. 6 auffallende anfänglich sprunghafte Anstieg der Tilgungszunahme ist aber damit auf diese neue Ursache zurückgeführt.

Es ist bemerkenswert, daß die Halbwertszeiten der An- bzw. Abklingung des Stroms bei jedem Gasdruck völlig konstant bleiben, wie wir es einwandfrei gefunden haben.

Das letzte Ergebnis ist verständlich; denn es ist nicht einzusehen, wie der Gasdruck die Phosphoreszenzerscheinungen, denen ja die Leitfähigkeit parallel läuft, beeinflussen sollte. Merkwürdig dagegen ist die allerdings geringe Änderung der Tilgung, über die noch keine endgültige Deutung gegeben werden kann. Die Zunahme des Stroms mit fallendem Gasdruck kann so verstanden werden, daß das Gas an den einzelnen Mikrokristallen des Phosphors adsorbiert wird und daher den Elektronenübertritt zwischen den Mikrokristallen des Phosphorpulvers beeinträchtigt. Mit wachsendem Vakuum werden diese Übergangswiderstände mehr und mehr beseitigt, so daß die beobachtete Leitfähigkeitszunahme im Dunkeln wie bei Belichten eintritt.

Bei Leitfähigkeitsmessungen im Vakuum bzw. bei verschiedenen Gasdrucken sind diese beiden Erscheinungen unbedingt zu beachten, da sonst unter Umständen falsche Schlüsse gezogen werden könnten.

Zusammenfassung

An unzerstörten und durch α -Strahlen zerstörten ZnScu-Phosphoren wurden lichtelektrische Messungen durchgeführt, die sich auf den Sekundärstrom erstreckten. Im besonderen sollte der schon früher im hiesigen Institut gefundene Tilgungseffekt, der sowohl optisch wie durch Dielektrizitätskonstantenmessungen einwandfrei festgestellt wurde, am Sekundärstrom ebenfalls nachgewiesen werden. Die dabei in bezug auf diese Tatsache und in anderer Hinsicht festgestellten Ergebnisse sind folgende:

1. Um gut meßbare und reproduzierbare Ströme bei Belichten erhalten zu können, erwies es sich als notwendig, dünnste Phosphorschichten zu benutzen.

2. Auf diese Weise gelingt es mit relativ kleinen Spannungen Belichtungsströme zu erhalten, die das 1000fache des Dunkelstroms betragen.

3. Die Trägheit des Abklingens des Belichtungsstroms nimmt mit der Spannung ab, während die Abklingung konstant bleibt.

4. Die Tilgung auf den dauernd erregten Phosphor besitzt, gemessen als Stromabnahme, eine merkliche Trägheit. Ebenso ist der Wiederanstieg nach beendeter Tilgung stark zeitabhängig.

5. Die Ausleuchtung, die neben der Tilgung beim ZnSCu-Phosphor in weit geringerem Maß als diese vorhanden ist, kann elektrisch als kurzer Stromanstieg bei Einsetzen langwelliger Belichtung beobachtet werden.

6. Die Intensitätsabhängigkeit der Stromabnahme durch die Tilgung strebt einem Sättigungswert zu ähnlich wie die der Erregung.

7. Der zeitliche Verlauf der Stromerregung des Phosphors durch die α -Strahlen der Emanation wurde verfolgt; er ist mit erheblicher Trägheit verbunden. Ebenso wurde der Einfluß der gleichzeitigen Zerstörung der Zentren auf diesen Strom beobachtet.

8. Mit wachsender Zentrenzerstörung steigt der Zerstörungseinfluß auf den Belichtungsstrom nahe linear an.

9. Die Tilgung auf den Sekundärstrom wächst mit der Zerstörung linear an. Dabei wird praktisch keine Wellenlänge des tilgenden Lichts bevorzugt, der Tilgungseffekt erstreckt sich im Lauf der Zerstörung gleichmäßig auf alle benutzten Wellenlängen.

Der früher als Maß für die Tilgungswirkung benutzte Quotient Blau/Weiß wächst ebenfalls geradlinig mit der Zerstörung. Dadurch ist der Zusammenhang mit der Arbeit von F. Goos gegeben und damit der Tilgungseffekt mit einer weiteren elektrischen Meßmethode belegt.

10. Die Abklingungsgeschwindigkeit wächst proportional der Zerstörung an. Ebenso steigt die Geschwindigkeit der Tilgungswirkung im Lauf der Zerstörung.

11. Es wurde eine beträchtliche Druckabhängigkeit des Sekundärstroms festgestellt und an einer Edelgasfüllung nachgeprüft. Der Dunkel- und der Belichtungsstrom steigen mit geringerem Gasdruck stark an, was mit Beeinflussung des Elektronenübergangs zwischen den Mikrokristallen durch adsorbiertes Gas erklärt wird.

12. Die Tilgung, gemessen wieder als Stromabnahme, zeigt eine, allerdings nicht so stark ausgeprägte, Abnahme mit fallendem Gasdruck. Dagegen bleiben die Halbwertszeiten von An- und Abklingung des lichtelektrisch erregten Stroms völlig konstant.

Vorliegende Arbeit wurde im Philipp-Lenard-Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. A. Becker, danke ich herzlichst für die Anregung und die besonders große Unterstützung und Förderung, die er vorliegender Arbeit dauernd angedeihen ließ. Ebenso bin ich Herrn Dr. F. Goos für seine wertvollen Hinweise und Ratschläge sehr zu Dank verpflichtet.

Heidelberg, Philipp-Lenard-Institut der Universität.

(Eingegangen 17. April 1941)

Über die Entfärbung von Alkalihalogenidkristalliten¹⁾

Von H. Kurzke und J. Rottgardt

(Mitteilung aus dem Forschungsinstitut für Physik, Berlin)

(Mit 9 Abbildungen)

Inhalt: Als eine Entfärbungsursache für verfärbte Alkalihalogenidkristalle wird der Einfluß der Feuchtigkeit nachgewiesen. Es werden bestimmte Vorstellungen über den Entfärbungsmechanismus entwickelt und an den gewonnenen Ergebnissen nachgeprüft.

1. Einleitung

Die interessanten optischen und elektrischen Erscheinungen bei der Verfärbung und Entfärbung von Alkalihalogenidkristallen haben Anlaß zu einer ganzen Anzahl von Veröffentlichungen gegeben²⁾, die uns eine weitgehende Kenntnis vom Wesen dieser Vorgänge vermitteln. Wir möchten im folgenden auf eine Entfärbungsursache aufmerksam machen, die unseres Wissens den Beobachtungen bisher nahezu völlig entgangen ist. Es handelt sich hier um den Einfluß der Feuchtigkeit der den Kristall umgebenden Atmosphäre³⁾.

Dieser Einfluß wird naturgemäß dann besonders stark, wenn die dem Angriff der Feuchtigkeit ausgesetzte Oberfläche groß wird, wie das bei kleinen Kristallsplitterchen in besonderem Maß der Fall ist. Wir entdeckten den Effekt daher auch erst bei der Zermörserung verfärbter Kristalle zu kleinen Kristalliten. Wenige Minuten nach dem Erreichen einer bestimmten Korngröße wurden die Kriställchen noch im Mörser völlig farblos (weiß).

Da die Entfärbung beim Zermörsern auch im Dunkeln eintrat, die Absorption von Licht also nicht die alleinige Ursache der Ent-

1) Vgl. vorläufige Mitteilung H. Kurzke u. J. Rottgardt, *Naturw.* 29. S. 46. 1941.

2) Vgl. z. B. den zusammenfassenden Bericht von R. W. Pohl u. R. Hilsch, *Phys. Ztschr.* 39. S. 36. 1938; A. Smakula, *Ztschr. f. Phys.* 59. S. 603. 1930; R. Hilsch u. R. W. Pohl, *Ztschr. f. Phys.* 68. S. 721. 1931.

3) Lediglich E. Goldstein weist in einer Arbeit „Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Salze“ (*Wied. Ann.* 54. S. 371. 1895) darauf hin, daß das durch Kathodenstrahlen verfärbte sehr hygroskopische LiCl sich durch Luftfeuchtigkeit wieder entfärbt.

färbung sein konnte¹⁾, unterzogen wir dieses Verhalten der Kristalle einer näheren Untersuchung. Für diese Untersuchung verwendeten wir im wesentlichen Kaliumbromid, und zwar sowohl Kristalle eigener Züchtung²⁾ wie auch Kristalle, die im Handel bezogen wurden.

2. Verfärbung der Kristalle; Herstellung der Kristallite

Die etwa 500—1000 mm³ großen Einkristalle wurden in einem elektrischen Ofen durch Elektroneneinwanderung aus einer Platinspitze als Kathode unter Anlegen eines elektrischen Feldes bei erhöhter Temperatur verfärbt.

Die Ränder der verfärbten Kristalle wurden so abgespalten, daß ein möglichst gleichmäßig mit Farbzentren besetztes Stück übrigblieb. Dieses Stück wurde im Mörser zu kleinen Kristalliten zerrieben.

3. Korngrößentrennung und Korngrößenbestimmung

Mit einem Siebsatz wurde das so entstandene Kristallpulver in verschiedene Korngrößen getrennt. Das ist natürlich ein verhältnismäßig rohes Verfahren, da auch Kristallsplitterchen, die nur in 2 Dimensionen kleiner sind als die Maschenweite des Siebes, das

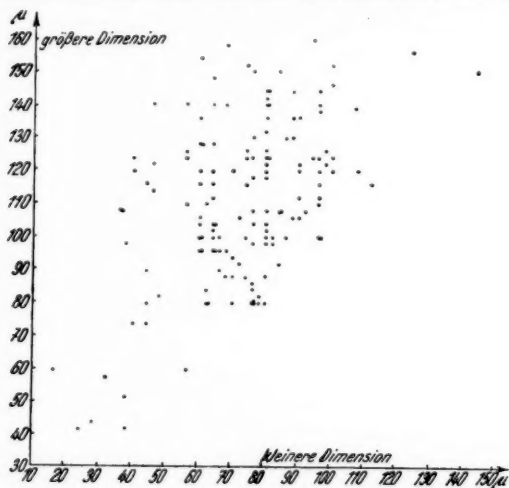


Abb. 1a. Ausmessung der Kristallteilchen

1) K. Przibram, (Ber. Wien. Acad. IIa **135**, S. 823. 1926) spricht lediglich von einem gewissen Einfluß der Korngröße bei der Entfärbung durch Licht an mit Radiumstrahlung verfärbten Salzen.

2) Die Züchtung erfolgte nach dem von S. Kyropoulos (Ztsch. f. Phys. **84**, S. 678. 1933) angegebenen Verfahren.

Sieb passieren können. Um einen Überblick über die durch die Siebung erreichte Korngrößentrennung und ihre Streuung zu bekommen, haben wir unter dem Mikroskop eine große Zahl von Teilchen (etwa 600—800 Stück) untersucht und nach 2 Dimensionen ausgemessen.

Das Beispiel einer solchen Messung für ein bestimmtes Sieb (Maschenweite etwa $60\ \mu$) zeigt Abb. 1a. Die beiden ausgemessenen Kristallitdimensionen sind in Richtung der beiden Koordinatenachsen aufgetragen, so daß jedes Kristallstückchen durch einen Punkt dargestellt wird. Man erkennt hier die Häufung zwischen 60 und $100\ \mu$ (für die kleinere Dimension) und zwischen 80 und $140\ \mu$ (für die größere Dimension). Abb. 1b gibt gemäß 1a im Schema einen Überblick über die Verteilung der größeren und der kleineren Dimensionen der ausgemessenen Kristallite. Bei anderen Siebgrößen treten im Mittel den Verhältnissen der Abb. 1 entsprechend ähnliche Schwankungen der Korngrößenwerte des einzelnen Individuums auf.

Nun ist für einen korngrößenabhängigen Effekt — wie er bei der Entfärbung der Kristallite unter atmosphärischen Einflüssen vorliegen könnte — die kleinste Dimension die interessante. Im folgenden bedeutet daher „Korngröße“ jeweils den Mittelwert der oben gemessenen kleineren Dimension.

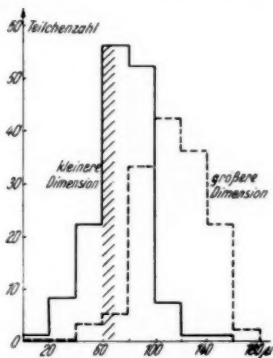


Abb. 1b. Ausmessung der Kristallteilchen

4. Vorversuche

Bei nicht zu feiner Zermörserung (Korngröße $> 50\ \mu$) vergehen bis zur völligen Entfärbung an freier Zimmerluft Stunden und Tage. Das noch blaue Pulver wurde nun einer ganzen Reihe von Prozeduren unterworfen, um der zunächst noch unbekannten Entfärbungsursache auf die Spur zu kommen. Es wurde z. B. unter verschiedene Flüssigkeiten, Lacke u. dgl. gesetzt, die KBr nicht merkbar lösen. Unter wasserhaltigen Stoffen verschwand die Färbung dabei früher als unter nicht wasserhaltigen. Im Vakuum wie im Exsikkator zeigte sich, daß die Entfärbung wesentlich langsamer vor sich ging. Auf Grund solcher Beobachtungen lag also der Schluß nahe, der Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre einen wesentlichen Einfluß auf die Entfärbung der Kristalle zuzuschreiben.

5. Der Zusammenhang zwischen Korngröße und Entfärbungsdauer; die Luftfeuchtigkeit als Entfärbungsursache

Nachdem so durch Vorversuche der Einfluß der Luftfeuchtigkeit wahrscheinlich gemacht war, wurde die Zeit bis zur völligen Entfärbung der Kristallite in Abhängigkeit von ihrer „Korngröße“ bei Zimmerfeuchtigkeit gemessen. Bei diesen Untersuchungen wurden offene Probeschälchen mit verschiedenen Korngrößen sich selbst überlassen. Die Kristallproben in ihnen waren dem Wechsel von Feuchtigkeit und Trockenheit des Untersuchungsraumes und dem 24stündigen Rhythmus von Tageslicht, künstlicher Zimmerbeleuchtung und Dunkelheit mehrere Wochen lang ausgesetzt, unterlagen also zunächst den „normalen“ Bedingungen.



Abb. 2. Abhängigkeit der Entfärbungsdauer von der Korngröße („normale“ Bedingungen)

Man sieht aus Abb. 2, daß die Entfärbungsdauer unter diesen „normalen“ Bedingungen mit wachsender Korngröße so große Werte annimmt (Tage u. Wochen), daß es verständlich ist, wenn diese Art der Entfärbung bei den im allgemeinen verwendeten Kristallgrößen (über 0,3 cm Kantenlänge) kaum bemerkbar wird. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß sie sich bei der Verfärbung der Kristalle im elektrischen Feld darin bemerkbar macht, daß sie die Färbung bis unmittelbar an die Außenflächen des Kristalls verhindert; wir beobachteten bei der Verfärbung stets eine — mindestens Bruchteile eines Millimeters betragende — farblose Außenzone am Kristall!

Um nun auch unter konstanten Licht- und Feuchtigkeitseinflüssen messen zu können, wurden Kristallitproben in Glasschalen angesetzt, welche für 0% Feuchtigkeit etwas konzentrierte Schwefelsäure bzw. für 80% Feuchtigkeit Schwefelsäure geeigneter Konzentration in einem besonderen offenen Schälchen enthielten. Die Proben waren dabei im geschlossenen Behälter ständig nur dem Licht einer 15-Watt-Birne in etwa 15 cm Abstand ausgesetzt. Außer der ver-

schiedenen Feuchtigkeit herrschten also für alle Proben wieder völlig gleiche und jetzt auch zeitlich konstante Bedingungen, im Gegensatz zur vorherigen Versuchsreihe. Abb. 3 gibt die Kurven für 0% Feuch-

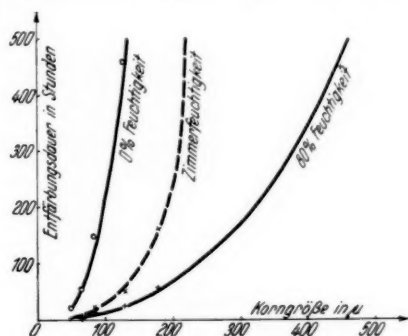


Abb. 3. Abhängigkeit der Entfärbungsdauer von der Korngröße bei verschiedener Feuchtigkeit

tigkeit und die für 80% Feuchtigkeit. Die Kurve für Zimmerfeuchtigkeit (Abb. 2) ist noch einmal gestrichelt eingezeichnet. Sie liegt, wie zu erwarten, zwischen beiden Kurven. Die Kurven zeigen

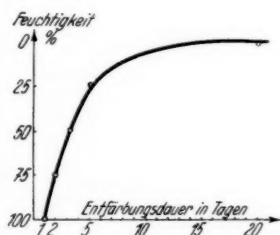


Abb. 4. Entfärbungsdauer in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit bei konstanter Korngröße (130 μ)



Abb. 5. Mikroskopaufnahmen während des Entfärbungsvorganges (Vergrößerung 27fach; die Pfeile weisen auf 2 noch verfärbte Zonen)

klar den entscheidenden Einfluß der Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre auf die Entfärbungsdauer der Kristallite.

Proben gleicher Korngröße, die, in völliger Trockenheit hergestellt, in verschiedene Feuchtigkeitsgrade eingebracht wurden, brauchten demgemäß zu ihrer Entfärbung verschiedene Zeiten; das bestätigt Abb. 4.

Die Entfärbung bei 80% Feuchtigkeit wurde auch an einzelnen etwas größeren, unter dem Mikroskop ausgemessenen Kriställchen studiert. Man beobachtet direkt, daß die Entfärbung vom Rande ausgeht; die Blaufärbung zieht sich im Laufe der Zeit auf einen immer kleiner werdenden Bereich nach der Mitte zu zusammen (Abb. 5; Vergrößerung 27fach; die Pfeile weisen auf 2 verfärbte Zonen).

Der Augenblick der völligen Entfärbung ist vom Beobachter bei beiden Verfahren stets nur mit einer gewissen Unsicherheit feststellbar und immer mit einem subjektiven Fehler behaftet.

6. Der Verlauf der Entfärbung

Um diesen subjektiven Einfluß auszuschalten und um den Verlauf der Entfärbung messend verfolgen zu können, wurde eine objektive Bestimmung des jeweiligen Helligkeitswertes (als Maß für den Farbwert) mit der in Abb. 6 skizzierten Apparatur vorgenommen.

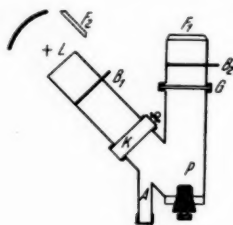


Abb. 6.
Apparatur

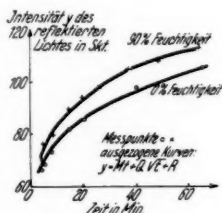


Abb. 7. Abhängigkeit der am Kristallpulver reflektierten Lichtintensität von der Zeit (Korngröße etwa 50μ)

Das spektral unzerlegte Licht einer Osrampunktlichtlampe L fällt auf die zu untersuchende Probe P , wird von ihr diffus reflektiert und gelangt in eine Photozelle F_1 . Die Intensität des reflektierten Lichtes wird als Photostrom mit einem Lichtmarkengalvanometer gemessen. Der Raumteil der Apparatur, in dem sich die Probe befindet, ist durch eine Glasplatte G und eine mit Wasser gefüllte Küvette K gegen die Lampe und den Außenraum dicht abgeschlossen; ein seitlicher Ansatz A enthält ein Gefäß mit Schwefelsäure der zur Einstellung einer bestimmten Luftfeuchtigkeit erforderlichen Konzentration. Blenden B_1 und B_2 zwischen Bogenlampe und Probe sowie vor der Photozelle ermöglichen es, die Probe nur während der Messung zu belichten bzw. bei Dauerbelichtung die Photozelle vor Ermüdungserscheinungen zu schützen (Sperrschichtzelle Dr. Lange).

Die Intensität der Bogenlampe wird mit einer zweiten Zelle F_2 gleicher Type kontrolliert. Die Apparatur ist innen geschwärzt; die Neigung der beiden Schenkel wurde so gewählt, daß eine direkte Reflexion auch der geschwärzten Apparateile unter dem Glanzwinkel nicht eintrat.

Die Intensität des von der Probe reflektierten Lichtes gibt ein Maß für die Intensität der Blaufärbung der Probe; mit dem Farbloswerden der Probe (Weißwerden des Kristallpulvers) steigt der Photostrom der Zelle. Eine Bestimmung der zeitlichen Abhängigkeit des Photostromes gibt also ein Bild über den Verlauf der Entfärbung. Abb. 7 zeigt zwei Beispiele bei 0% bzw. 90% Feuchtigkeit für die Korngröße von $50\ \mu$. Es ist klar zu erkennen, daß sich bei hoher Feuchtigkeit die Farbe der Probe schneller ändert (weiß wird), als bei Trockenheit.

Für diese Messungen, bei denen wir uns auf Werte von 0%, 80%, 90% und 100% Luftfeuchtigkeit beschränkten, war eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen zu beachten.

Bei der Zermörserung der Kristalle und der Sortierung der einzelnen Pulverproben muß so schnell wie möglich verfahren

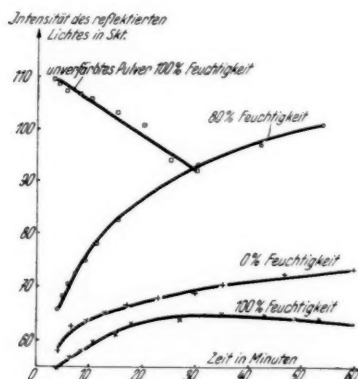


Abb. 8. Abhängigkeit der am Kristallpulver reflektierten Lichtintensität von der Zeit (Korngröße etwa $60\ \mu$)

werden, damit die Messung bei 0% Feuchtigkeit nicht dadurch verfälscht wird, daß unter dem Einfluß der Zimmerfeuchtigkeit beim Zermörsern bereits eine gewisse Entfärbung einsetzt, die auch während der ersten Minuten noch nachwirkt, nachdem die Probe in die Apparatur eingebracht ist. Es gelang im allgemeinen, Zer-

mörsern, Aussieben und Einsetzen in die Apparatur in einer Zeit von etwa 2 Min. zu erledigen.

Bei Messungen in 100% Feuchtigkeit tritt ein störender Effekt auf, der eine Korrektur der gemessenen Kurven erforderlich macht. Bei dieser Feuchtigkeit machen sich die, wenn auch geringen, hygroskopischen Eigenschaften des KBr dadurch bemerkbar, daß das Pulver, sobald es sich in der Apparatur befindet, leicht zusammenbäckt und glasig durchsichtig wird. Wegen des geschwärzten Untergrundes des Trägers, auf dem das Pulver liegt, hat das eine Abnahme des Photostromes zur Folge, trotz zunehmender Entfärbung der Probe. Sehr schön sieht man das in Abb. 8. Sie zeigt für die Korngröße von $60\ \mu$ eine Entfärbungskurve bei 100% Feuchtigkeit, sowie je eine Kurve bei 0% und 80% Feuchtigkeit. Sie enthält eine weitere Kurve, die das Absinken des Photostromes bei 100% Feuchtigkeit für in die Apparatur eingesetztes unverfärbtes Pulver als Funktion der Zeit darstellt. Schon bei Feuchtigkeiten wenig unter 100% ist dieser Effekt nicht mehr merkbar, wie Kontrollmessungen ergaben.

7. Der Einfluß des Lichtes

Zweifellos kommt neben der Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre auch der Lichtabsorption eine entfärbende Wirkung zu. Da aber für unsere Versuche bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden die eingestrahlte Lichtintensität konstant gehalten wurde, reicht deren entfärbende Wirkung allein zur Erklärung des Versuchsbefundes nicht aus. Der Einfluß des Lichtes ist aber auch in unseren Versuchen bei geeigneter Beobachtung deutlich nachweisbar.

Lichtabsorption in der Farbbande hebt die Verfärbung von durch UV und Röntgenstrahlen verfärbten Kristallen wieder auf. Pohl, Hilsch, Smekal und ihre Schüler¹⁾ untersuchten dies genauer und stellten das Auftreten einer irreversiblen Entfärbung durch Lichtabsorption neben der dabei möglichen reversiblen Erregung fest. Diese irreversible Entfärbung, die Zerstörung der Farbzentren durch absorbierte Lichtquanten, kann beim KBr schon bei Zimmertemperatur und infolge des hohen Blaugehaltes des Tageslichtes unter normalen Bedingungen im Laboratorium eintreten. Wir konnten jedoch bei unseren großen Kristallen, die ausschließlich durch Elektroneneinwanderung verfärbt waren, keine

1) R. W. Pohl u. R. Hilsch, a. a. O.; G. Glaser, Ann. d. Phys. [5] 27. S. 231. 1936; A. Smekal, Ztschr. f. Phys. 116. S. 525. 1940.

merkliche Entfärbung dieser Art feststellen. Für zerkleinerte Kristallproben dagegen ließ sich dieser Einfluß des Lichtes leicht nachweisen. Abb. 9 zeigt dies für eine Probe, die während der Messung wechselweise beleuchtet bzw. unbeleuchtet war. Man erkennt, daß der Anstieg des Photostromes bei Licht steiler ist, die Entfärbung also schneller vor sich geht, als bei Dunkelheit. Die Kurve gilt für 80% Feuchtigkeit bei mittlerer Korngröße von 50μ .

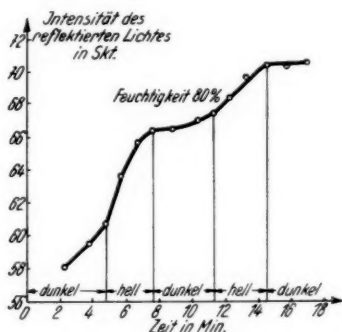


Abb. 9. Abhängigkeit der am Kristallpulver reflektierten Lichtintensität von der Zeit bei intermittierender Belichtung (Korngröße etwa 50μ)

Ein weiterer Versuch hierzu wurde mit einer Kristallpulverprobe unternommen, die in zwei Teile geteilt wurde. Beide Teile wurden in völliger Trockenheit aufbewahrt; der eine Teil bei Dauerbelichtung, der andere bei Dunkelheit. Nachdem der belichtete Teil sich bereits völlig entfärbt hatte, war der im Dunkeln aufbewahrte Teil noch deutlich blau. Die Entfärbung des belichteten Teiles dürfte unter diesen Umständen im wesentlichen durch den Einfluß des Lichtes bewirkt sein. Inwieweit die Temperatur der Proben für die Entfärbung eine Rolle spielt, wird noch untersucht. Alle Versuche dieser Arbeit wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

8. Theoretische Betrachtungen und Diskussion der Meßergebnisse

In den vorstehenden Messungen sind nun zwei Arten von Kurven gewonnen: Die einen sagen bei konstanter Korngröße etwas über den Verlauf der Entfärbung aus (z. B. Abb. 7), während die anderen über die Zeit bis zur völligen Entfärbung in Abhängigkeit von der Korngröße Auskunft geben (z. B. Abb. 2 und 3). Um die dem Entfärbungsvorgang zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten zu

ermitteln, haben wir also zwei Möglichkeiten zur Prüfung theoretischer Annahmen. Es lassen sich nun in der Tat an Hand der Messungen und weiterer physikalischer Überlegungen über den Entfärbungsvorgang gewisse mathematische Ansätze machen, die eine den Umständen entsprechend befriedigende Übereinstimmung mit den Meßwerten für beide Darstellungen ergeben.

Betrachten wir zunächst die Kurve der Abb. 2: Entfärbungszeit-Korngröße (für Zimmerfeuchtigkeit), so finden wir, daß sie sich recht gut durch die Gleichung

$$(1) \quad T = a^2 \cdot \frac{B}{C - a}$$

wiedergeben läßt, wobei a die Korngröße, T die Entfärbungszeit, B und C Konstanten bedeuten. Die ausgezogene Kurve in Abb. 2 entspricht dieser theoretischen Kurve, wenn für die Konstanten B und C die Werte

$$B = 11,8 \cdot 10^6 \text{ sec/cm}$$

und

$$C = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$$

eingesetzt werden.

Die Konstante C bekommt dabei die Bedeutung der „Grenzdicke der Entfärbung“, d. h. sie stellt die obere Grenze für alle Korngrößen dar, die sich noch in endlicher Zeit entfärben sollen; denn in der obigen Formel geht T gegen Unendlich für a gegen C . Damit wird der beobachtete starke Anstieg der Entfärbungszeiten bei größeren Korngrößen erfaßt. Andererseits entfällt für kleine Korngrößen die Bedeutung von a in dem Glied $(C - a)$ als unwesentliche Änderung der Konstanten C . Für kleine Korngrößen erfolgt also der Anstieg praktisch nach der Gleichung der Parabel:

$$(2) \quad T = a^2 \cdot \frac{B}{C}.$$

Eine Dimensionsbetrachtung dieser Formel zeigt nun, daß das Konstantenverhältnis C/B die Dimension einer Diffusionskonstanten D : [cm²/sec] besitzt. Danach würde der obige Ausdruck für die Entfärbungsdauerformel die Gestalt:

$$(2a) \quad T = k \cdot \frac{a^2}{D} \quad (k = \text{const})$$

annehmen.

Wie schon erwähnt wurde, kann man nun im Mikroskop beobachten, daß die Entfärbung vom Rande ausgeht und langsam zur Mitte fortschreitet. Man könnte die Entfärbung also einfach als einen Diffusionsvorgang auffassen, bei dem von den Korngrenzen

aus Farbzentren zerstörende Teilchen in den Kristall hineindiffundieren¹⁾. Macht man dies, so hat man die Diffusionsgleichung in der für die Diffusion einzelner Teilchen geeigneten Form anzusetzen. Diese Form ergibt sich aus der allgemeinen Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$$

und der für N Teilchen pro Kubikzentimeter zwischen der Beobachtungsdauer τ , dem mittleren Verschiebungsquadrat \bar{X}^2 und den Größen $\partial N / \partial t$ und $\partial^2 N / \partial x^2$ geltenden Gleichung:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{2\tau} \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \bar{X}^2,$$

indem man $\partial N / \partial t$ und $\partial^2 N / \partial x^2$ mit $\partial c / \partial t$ und $\partial^2 c / \partial y^2$ identifiziert. Man erhält dann für die Diffusionskonstante den Wert:

$$(3) \quad D = \frac{1}{2\tau} \bar{X}^2.$$

\bar{X}^2 gibt das mittlere Quadrat der von einem Teilchen in der Zeit τ zurückgelegten Wegstrecke an; sie sei im folgenden mit p bezeichnet. Dann bedeutet die eben abgeleitete Beziehung: in einer Zeit t hat ein von den Korngrenzen eindiffundierendes Teilchen im Mittel eine Entfernung

$$(4) \quad p = \sqrt{2Dt}$$

zurückgelegt.

Unter der Annahme, daß jedes Farbzentrum, das von einem Teilchen auf seinem Weg getroffen wird, entfärbt wird, hat sich der Kristall bei einer großen Zahl von eindiffundierten Teilchen in eben dieser Zeit vom Rande aus um ein Gebiet der Größe p entfärbt. Hat der Kristall — er sei als würfelförmig angenommen — die Korngröße a , so wird die Zeit, in der sich der ganze Kristall entfärbt hat, dadurch gegeben, daß

$$2p = a$$

wird. Für die Beziehung: Entfärbungszeit—Korngröße, in der wir unsere Kurven aufgenommen haben, erhalten wir also die Form:

$$(5) \quad t = \frac{1}{8} \cdot \frac{a^2}{D},$$

1) Eine Eindiffusion von Wasser in NaCl-Kristalle ist nach R. B. Barnes, Phys. Rev. **44**, S. 898, 1933 möglich, worauf uns freundlicherweise Herr Prof. Dr. R. Hilsch aufmerksam machte.

also die gleiche Darstellung, in die wir unsere Meßergebnisse für kleine Korngrößen schon oben gut einordnen konnten [Gl. (2) und (2a)]. Das Verhältnis der oben eingeführten Konstanten C und B kommt also auch hier wieder in Beziehung zur Diffusionskonstanten. Es wird zahlenmäßig:

$$(6) \quad D = \frac{1}{8} \cdot \frac{C}{B}.$$

Das starke Ansteigen der Entfärbungszeiten bei größeren Korngrößen kann nach beiden Darstellungen als eine Änderung der Diffusionskonstanten aufgefaßt werden, und zwar in dem Sinne, daß die Eindiffusion neuer Teilchen in den Kristall in wachsendem Maße erschwert wird („Entfärbungsgrenzdicke“), wenn bereits eine gewisse Teilchenzahl eindiffundiert ist.

Die aus der Diffusionsbetrachtung über diese Vorgänge folgenden Annahmen können wir nun auch an den von uns experimentell ermittelten Kurven über den Verlauf der Entfärbung nachprüfen. Wir müssen die Ergebnisse dazu nur in geeigneter Form darstellen und führen zunächst eine Reihe neuer Ausdrücke ein. Es seien:

- a die Kantenlänge eines Kristallstückchens,
- d die Kantenlänge des noch blauen Teils,
- p die Dicke der schon weißen Randzone,
- N die Zahl der Kristallite pro Quadratcentimeter,
- J_0 die Lichtintensität pro Quadratcentimeter, die von den schon farblosen Kristallteilchen reflektiert wird,
- J_d die Lichtintensität pro Quadratcentimeter, die von den noch blauen Kristallteilchen reflektiert wird.

Dann setzt sich bei lediglich zweidimensionaler Betrachtung die Intensität des gesamten von der Probe pro Quadratcentimeter reflektierten Lichtes zusammen aus:

$$(7) \quad J_{\text{refl.}} = J_0 \cdot N \cdot 4p(a-p) + J_d \cdot N \cdot (a-2p)^2.$$

Setzt man für p , wie sich aus der Diffusionsbetrachtung ergibt,

$$p = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{C}{B}} \cdot \sqrt{t},$$

so folgt:

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} J_{\text{refl.}} &= \left[-\frac{C}{B} \cdot N(J_0 - J_d) \right] \cdot t \\ &+ \left[2Na \sqrt{\frac{C}{B}} (J_0 - J_d) \right] \cdot \sqrt{t} + N \cdot J_d \cdot a^2. \end{aligned} \right.$$

Der mit dem Lichtmarkeninstrument gemessene Strom J_s ist nun proportional zu $J_{\text{ref.}}$. Die gemessenen Kurven müßten sich also in einer Form:

$$(9) \quad J_s = M \cdot t + Q \sqrt{t} + R$$

darstellen lassen. Das ist tatsächlich der Fall, wie Abb. 7 zeigt. Weiterhin folgt daraus, daß das Verhältnis der beiden Koeffizienten M und Q für jede Kurve den gleichen Wert:

$$(10) \quad \frac{M}{Q} = -\sqrt{\frac{C}{B}} \cdot \frac{1}{2a}$$

annehmen muß. Das gilt sogar, wie aus einer Weiterführung dieser Betrachtung folgt, unabhängig von der Intensität der Blaufärbung der Probe zu Beginn der Messung, der Zahl der im einzelnen Kristallit vorhandenen Farbzentren, sowie der verschiedenen Bedeckung des Probenträgers bei den einzelnen Messungen. Andererseits stellt diese theoretische Betrachtung nur eine sehr grobe Näherung dar, so daß eine auch nur größenordnungsmäßige Übereinstimmung der aus den gemessenen Kurven errechneten Koeffizientenverhältnisse mit dem theoretischen Wert M/Q schon als befriedigend angesehen werden kann.

Vergleichen wir nun diese theoretischen Betrachtungen mit den gemessenen Kurven (Abb. 3), so finden wir für die Konstanten C und B unter Anwendung der Formel (1) die Werte:

$C = 2,5 \cdot 10^{-2}$ cm, $B = 11,8 \cdot 10^6$ sec/cm für Zimmerfeuchtigkeit,

$C = 1,94 \cdot 10^{-2}$ cm, $B = 61 \cdot 10^6$ sec/cm für Trockenheit,

$C = 12,0 \cdot 10^{-2}$ cm, $B = 61 \cdot 10^6$ sec/cm für 80% Feuchtigkeit.

Aus diesen Werten folgt gemäß (10) für $M/Q_{\text{theor.}}$ der Wert $-0,2 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1/2}$ bis $-0,6 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1/2}$ und für die Diffusionskonstante Werte zwischen 10^{-7} und $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Std.}$ Das sind Werte, wie sie in der gleichen Größenordnung bei der Diffusion von Metallen als Selbst- oder Fremddiffusion auftreten.

Die Kurven der Abb. 7 (Entfärbung als Funktion der Zeit) lassen sich durchaus befriedigend in der Form (9) darstellen, wie es in der Abb. 7 geschehen ist. Die aus 15 ausgewerteten Kurven errechneten Koeffizientenverhältnisse M/Q stimmen mit den theoretischen Werten weitgehend überein, denn sie schwanken nur zwischen $-0,2 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1/2}$ und $-2 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1/2}$.

Die aus den theoretischen Annahmen folgende Darstellung beschreibt also recht gut die tatsächlichen Beobachtungen beim Entfärbungsprozeß der Kristallite.

Somit ist als weitere Entfärbungsursache für durch Elektroneneinwanderung verfärbte Kristalle neben der Entfärbung durch Licht die Entfärbung unter dem Einfluß der Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre sichergestellt.

Die gleichen Erscheinungen konnten bei verfärbten natürlichen Steinsalzkristallen beobachtet werden.

Dem Leiter des Institutes, Herrn Dr. habil. O. Stierstadt, danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und für anregende Diskussionen.

Berlin, Forschungsinstitut für Physik, im März 1941.

(Eingegangen 10. Mai 1941)

ANNALEN DER
PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 431. Band

Kuratorium:

W. Gerlach F. Paschen M. Planck
R. W. Pohl A. Sommerfeld

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit 53 Abbildungen im Text



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Inhalt

| | Seite |
|--|-------|
| H. van Bergen-Danzig-Langfuhr, Präzisionsmessung von Gitterkonstanten mit einer Kompensationsmethode. II. (Mit 11 Abbildungen) . . | 553 |
| Helmut Hinz-Danzig-Langfuhr, Über die Richtungsverteilung der Röntgenstrahlintensität an massiven Antikathoden. (Mit 15 Abbildungen) | 573 |
| H. Wolff-Heidelberg, Sekundärelektronen an lichtelektrisch ausgezeichneten Halbleitern. (Mit 8 Abbildungen) | 591 |
| Franz-Rudi Lappe-Heidelberg, Lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinksulfidkupferphosphoren unter der Einwirkung von α -Strahlen. (Mit 10 Abbildungen) | 604 |
| H. Kurzke und J. Rottgardt-Berlin, Über die Entfärbung von Alkalihalogenidkristalliten. (Mit 9 Abbildungen) | 619 |

Selen-Photoelemente



Lieferbar in verschiedenen Größen
von 12—145 mm Durchmesser .

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen
und Apparate

DR. B. LANGE

BERLIN-ZEHLENDORF-W., HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: 850888 • Telegrammadresse: Photozelle Berlin

SPENDET
ZUM 2.
KRIEGS
HILFS-
WERK
FÜR

DAS DEUTSCHE ROTE KREUZ

801
46133
5. FOLGE, 1941, BAND 39, HEFT 1

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 431. Band

Kuratorium:

W. Gerlach F. Paschen M. Planck
R. W. Pohl A. Sommerfeld

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit 39 Abbildungen im Text



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Redaktionsschluß am 13. Januar 1941

Phy
LIBRARY

MAY 1 1941

DARTMOUTH COLLEGE

Inhalt

| | Seite |
|--|-------|
| O. Rüdiger und H. Schlechtweg-Essen, Die Magnetostriktion des Eisens in hohen Magnetfeldern. (Mit 8 Abbildungen) | 1 |
| R. Kollath-Berlin-Reinickendorf, Über den Temperatureinfluß auf die Sekundärelektronenemission der Metalle. (Bemerkung zu einer Arbeit von W. Reichelt.) (Mit 2 Abbildungen) | 19 |
| A. Becker-Heidelberg, Zu R. Kollaths Bemerkung über den Temperatureinfluß auf die Sekundärelektronenemission der Metalle | 23 |
| G. Joos und K. H. Hellwege-Göttingen, Über die wahre Linienbreite und Oszillatorstärke der Linien des Europiumsulfats. (Mit 2 Abbildungen) | 25 |
| Georg Thiessen-Göttingen, Berichtigung zu meiner Arbeit: „Elementarprozesse der Magnetisierung im Gebiet der Anfangssuszeptibilität“ | 30 |
| H. Fritsch-Göttingen, Über die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Europiumsulfat. (Mit 1 Abbildung) | 31 |
| H. J. Hübner und H. Kläukens-Braunschweig, Berechnung der Intensitätsverteilung im Bilde eines Flammenkegels. (Mit 8 Abbildungen) | 33 |
| Rudolf Knittel-Prag, Der Larmorsche Satz in der Wellenmechanik | 51 |
| Hubert Schröder-München, Bemerkung zur Theorie des Lichtdurchgangs durch inhomogene durchsichtige Schichten. (Mit 1 Abbildung) | 55 |
| R. Kollath-Berlin-Reinickendorf, Zur Energieverteilung der Sekundärelektronen. I. Die Methode des longitudinalen Magnetfeldes. (Mit 17 Abbildungen) | 59 |

Selen-Photoelemente



Lieferbar in verschiedenen Größen
von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik Lichtelektrischer Zellen
und Apparate

DR. B. LANGE

BERLIN-ZEHLENDORF-W., HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: 85 08 88 · Telegrammadresse: Photozelle Berlin



Beiträge zur Ballistik und technischen Physik

verfaßt von Schülern des Herrn Geheimrat Prof. Dr. phil.
Dr.-Ing. E. h. CARL CRANZ anlässlich seines 80. Geburtstages am 2. Januar 1938, herausgegeben von Prof. Dr.-Ing.
HUBERT SCHAR DIN, Berlin. XI, 216 Seiten mit 1 Bildnis
und 170 Abbildungen im Text. 1938. gr. 8°.

Kart. RM. 24.—, geb. RM. 25.20

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

